Halogenide und Hydrate von Oxosäuren des Schwefels: Beiträge zur Kristall- und Strukturchemie

Angelika Merschenz-Quack

Diss
Düsseldorf
1997

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0060

Halogenide und Hydrate von Oxosäuren des Schwefels: Beiträge zur Kristall- und Strukturchemie

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Angelika Merschenz-Quack
aus Korschenbroich

H. Atrops + P. Höhne, Aachen
1987

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. D. Mootz
Korreferent: Prof. Dr. W. Kuchen
Tag der mündlichen Prüfung: 6.2.1987

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	5
2.	Experimentelle und allgemeine Grundlagen	6
2.1	DTA- und Guinier-Simon-Untersuchungen	6
2.2	Einkristallzucht und Diffraktometrie	7
2.3	Röntgenstrukturanalyse	8
2.4	Allgemeines zu Tabellen und Abbildungen	13
3.	Thionylhalogenide	15
3.1	Die Kristallstruktur von $SOCl_2$	16
3.2	Die Kristallstruktur von $SOBr_2$	22
3.3	Vergleichende Betrachtungen	29
4.	Sulfurylhalogenide	31
4.1	Die Kristallstruktur von SO_2F_2	31
4.2	Die Kristallstruktur von SO_2ClF	36
4.3	Die Kristallstruktur von SO_2Cl_2	40
4.4	Vergleichende Betrachtungen	45
5.	Schwefelsäurehydrate	47
5.1	Das System Schwefelsäure-Wasser	48
5.2	Die Kristallstruktur von $H_2SO_4 \cdot 6.5\,H_2O$	50
5.3	Die Kristallstruktur von $H_2SO_4 \cdot 8\,H_2O$	61
5.4	Vergleichende Betrachtungen	68
6.	Sulfonsäurehydrate	71
6.1	Das System 5-Sulfosalicylsäure-Wasser	71
6.2	Die Kristallstruktur von $C_6H_3(COOH)(OH)SO_3H \cdot 5\,H_2O$	74
7.	Zusammenfassung	87
8.	Literaturverzeichnis	89
9.	Anhang	101
9.1	Röntgenpulverdaten	101
9.2	Liste der benutzten Rechnerprogramme	104
9.3	Tabellen der Strukturamplituden	104

1. Einleitung

Die Molekülstrukturen von Thionyl- und Sulfurylhalogeniden, Halogeniden der schwefligen Säure bzw. der Schwefelsäure, sind in der Gasphase zum Teil recht genau bekannt. Eine Zielsetzung dieser Arbeit war, Informationen über die Geometrie der Moleküle und ihre Anordnung in fester Phase zu erhalten. Dazu sollten die Kristallstrukturen von ausgewählten Verbindungen aus beiden Substanzklassen bestimmt werden.

Die Hydrate der den Sulfurylhalogeniden zugrundeliegenden Schwefelsäure kristallisieren bekanntlich als Oxoniumsalze. In den Kristallstrukturen von Schwefelsäurehydraten mit mehr als zwei Molekülen Wasser pro Säureproton kann nicht nur die Bildung von Ionen H_3O^+, $H_5O_2^+$ usw., sondern zudem auch eine Verknüpfung dieser kationischen Wasserspezies mit weiteren neutralen Wassermolekülen zu größeren durch Wasserstoffbrücken gebildeten Wasserstrukturen erwartet werden. Deshalb waren die Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen wasserreicher Hydrate der Schwefelsäure von besonderem Interesse.

Kristalline Hydrate von aromatischen Sulfonsäuren wurden ebenfalls als Oxoniumsalze erkannt. In diesem Zusammenhang interessierte das Schmelzdiagramm des Systems 5-Sulfosalicylsäure-Wasser und die Kristallstruktur eines Pentahydrats dieser Säure.

2. Experimentelle und allgemeine Grundlagen

Im folgenden werden die angewandten Methoden, experimentellen Bedingungen, Grundlagen zur Kristallzucht und Kristallstrukturanalyse sowie allgemeines zu Tabellen und Abbildungen dargelegt.

2.1 DTA- und Guinier-Simon-Untersuchungen

Zur Differenzthermoanalyse wurden die Substanzen je nach Problemstellung in entsprechende Probenbehälter eingeschlossen. Verwendung fanden Ampullen mit Thermoelement-Innenführung aus Duranglas und Teflon für eine Tieftemperatur-DTA-Apparatur nach Oellers (1981). In einigen Fällen wurde mit druckfesteren Duranglasampullen ohne Thermoelement-Innenführung in einer speziell dafür entwickelten Vorrichtung (Brodalla, 1983; Jakobi, 1984) gearbeitet. Die zuvor homogenisierten Proben wurden in den genannten Geräten mit einer Aufheizrate von 1°/Min. von etwa -190 °C bis oberhalb der jeweiligen Liquidustemperatur aufgeheizt. Zur Auswertung gelangten ausschließlich Effekte aus Aufheizkurven. Die entsprechenden Abkühlkurven erwiesen sich durch starke Unterkühlungs- bzw. Verglasungsphänomene als nicht optimal aussagekräftig.

Röntgenpulveruntersuchungen mit der Guinier-Simon-Technik (Simon, 1971) wurden an reinen Komponenten und auch an Mischungen aus ausgewählten Bereichen der untersuchten Schmelzdiagramme durchgeführt. Dazu wurden Proben in Glaskapillaren oder Polyethylenschläuche mit Innendurchmessern von 0.3 bis 0.6 mm eingeschmolzen, in der Kamera in einem Stickstoff-Kaltgasstrom abgeschreckt und einem problemangepaßten Temperaturprogramm unterworfen. Die erhaltenen Beugungsmuster lieferten Aussagen über das Auftreten fester Phasen in mit DTA-Messungen korre-

lierenden Temperaturbereichen und damit auch über günstige Bedingungen zur Einkristallzucht sowie über geeignete Meßtemperaturen für die Diffraktometrie. Unter Zuhilfenahme von berechneten Pulverdiagrammen aus bekannten Strukturparametern konnten Phasen identifiziert und Isotypiebeziehungen festgestellt werden.

2.2 Einkristallzucht und Diffraktometrie

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit strukturanalysierten Verbindungen schmelzen unterhalb von 20 °C, so daß ihre Einkristallzucht direkt auf dem für die Röntgenbeugungsmessungen verwendeten Diffraktometer $P2_1$ (Fa. Syntex) erfolgte. Die erforderlichen Temperaturen bis zu -150 °C wurden durch eine von Hocken (1984) modifizierte Tieftemperaturausrüstung LT-1 (Fa. Syntex) realisiert. Die Proben wurden in Glaskapillaren mit Innendurchmessern von 0.2 bis 0.3 mm eingeschlossen und in einem Stickstoff-Kaltgasstrom durch schnelles Abkühlen kristallisiert. Ausgehend von diesem polykristallinen Material gelangten zwei Verfahren zum Einsatz:

- kontrolliertes Aufschmelzen und erneute Kristallisation an Restkeimen durch langsame Temperaturabsenkung,
- ein Miniatur-Zonenschmelzen mit fokussierter Wärmestrahlung (Brodalla, Mootz, Boese & Osswald, 1985).

Einkristalline Bereiche waren im polarisierten Durchlicht erkennbar. Die Qualität und auch die Lauegruppe des vorliegenden Kristallmaterials konnte durch photographische Oszillationsaufnahmen um die kristallographischen Achsen festgestellt werden. Nach Abkühlen auf die jeweilige Meßtemperatur wurden die hier berichteten Gitterkonstanten aus optimierten Winkelpositionen von bis zu 15 Reflexen (mit $30° \leq 2\theta \leq 45°$) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Die Messung der

Reflexintensitäten erfolgte mit MoKα-Strahlung nach der ω-Scan Methode mit variabler, intensitätsabhängiger Scan-Geschwindigkeit. Mögliche Raumgruppen ergaben sich durch Überprüfung der Datensätze auf gesetzmäßige Auslöschungen. Auf eine empirische Absorptionskorrektur mußte generell verzichtet werden, da der sogenannte Ψ-Scan mit der gegebenen Kühleinrichtung nicht zu realisieren war.

2.3 Röntgenstrukturanalyse

Alle zur Strukturanalyse erforderlichen Berechnungen wurden auf dem 32K-Eclipse Rechner (Fa. Data General) mit den Programmsystemen E-XTL (Fa. Syntex) und SHELXTL (Fa. Nicolet) durchgeführt. Aus den experimentell erhaltenen integralen Gesamtintensitäten lassen sich die Nettointensitäten unter Berücksichtigung der jeweiligen Meßgeschwindigkeit durch Subtraktion der Untergrundintensitäten, die beidseitig vom Reflexprofil registriert werden, errechnen. Bei starker Ungleichheit der Untergrundintensitäten erfolgte eine Untergrundkorrektur, wobei der jeweils kleinere Wert als der richtige erkannt und für beide eingesetzt wurde. Durch die Benutzung von MoKα-Strahlung und die damit verbundenen kleineren Beugungswinkel konnte auf eine Volumenkorrektur verzichtet werden. In der Datenreduktion wurden nur die Lorentz- und die Polarisationskorrektur angebracht.

Die korrigierte Intensität eines Reflexes (hkl) ist proportional dem Quadrat der Amplitude $|F(hkl)|$ seiner Welle F(hkl), genannt Strukturfaktor.

$$F(hkl) = |F(hkl)| \cdot \exp[i\Phi(hkl)] \text{ mit } I(hkl) \sim |F(hkl)|^2 \quad (1)$$

Die Phase $\Phi(hkl)$ dieser Welle ist durch die Messung nicht erfaßbar. Der Strukturfaktor ergibt sich durch eine pha-

sengerechte Summation der Streubeiträge aller N Atome der Elementarzelle mit f_n als Atomformfaktor und x_n, y_n, z_n als Lagekoordinaten des n-ten Atoms zu:

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^{N} f_n(hkl) \cdot \exp[2\pi i(hx_n+ky_n+lz_n)] \qquad (2)$$

Der Atomformfaktor f_n ist das Produkt eines von $\lambda^{-1}\sin\theta$-abhängigen Terms f_n° des entsprechenden Atoms und des Temperaturfaktors, der als Exponentialausdruck die thermische Bewegung (isotrop bzw. anisotrop) berücksichtigt:

isotrop:

$$f_n(hkl) = f_n^\circ \cdot \exp(-B\ \lambda^{-2}\sin^2\theta) \qquad (3)$$

anisotrop:

$$f_n(hkl) = f_n^\circ \cdot \exp[-0.25(B_{11}h^2a^{*2}+\cdots+2B_{23}klb^*c^*)] \qquad (4)$$

F(hkl) läßt sich nicht nur als Summe über die Streubeiträge diskreter Streuzentren, sondern auch als Integral über Inkremente der dreidimensional-periodischen Elektronendichtefunktion $\rho(x,y,z)$ darstellen:

$$F(hkl) = \int_0^1\int\int V \cdot \rho(x,y,z) \cdot \exp[2\pi i(hx+ky+lz)]dxdydz \qquad (5)$$

Die Elektronendichtefunktion erhält man hieraus durch eine Fourier-Transformation mit den Strukturfaktoren als Koeffizienten.

$$\rho(x,y,z) = V^{-1}\sum_{hkl}\sum\sum F(hkl) \cdot \exp[-2\pi i(hx+ky+lz)] \qquad (6)$$

$$= V^{-1}\sum_{hkl}\sum\sum |F(hkl)| \cdot \exp[i\Phi(hkl)-2\pi i(hx+ky+lz)] \qquad (7)$$

Die Maxima dieser Funktion sind als Abbildungen der Atome zu interpretieren. Die Berechnung ihrer Lagen setzt

die Kenntnis auch der durch die Messung nicht zugänglichen Phasen $\phi(hkl)$ voraus. Das grundsätzliche Problem (Phasenproblem) einer Strukturlösung besteht darin, einen ersten näherungsweise richtigen Phasensatz zu finden. Dazu wurden in dieser Arbeit zwei Lösungswege eingesetzt:

- die Schweratommethode mit "Trial und Error" oder in Verbindung mit der Patterson-Funktion,
- Direktmethoden.

Das erste Verfahren beruht auf der Erkenntnis, daß bei Anwesenheit eines Atoms, das hinreichend stärker streut als die übrigen in der Struktur, die Reflexintensitäten und damit auch die Strukturfaktoren nach Größe und Phase in erster Linie durch dieses Schweratom bestimmt werden. Bei der sogenannten "Trial und Error"-Methode versieht man ein Schweratom mit plausiblen Koordinaten, die sich bei Kenntnis der Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle aus den entsprechenden Symmetriebetrachtungen ergeben können und versucht damit eine erste Phasierung. Führt dieses Vorgehen nicht zum gewünschten Erfolg, lassen sich die Lagekoordinaten in einigen Fällen durch die Patterson-Funktion gewinnen. Die von Patterson (1934) entwickelte Funktion

$$P(u,v,w) = V \int_0^1\int\int \rho(x,y,z) \cdot \rho(x+u,y+v,z+w)\,dx\,dy\,dz \qquad (8)$$

besitzt Maxima bei Vektorkomponenten u, v, w interatomarer Abstände. Die Höhe dieser Maxima ist etwa proportional dem Produkt der Ordnungszahlen der betreffenden Atome. Enthält die Elementarzelle nur wenige schwere Atome neben leichteren, so können diese durch Interpretation der Patterson-Funktion lokalisiert werden. Verwendung von Gleichung (7) für die Elektronendichtefunktion $\rho(x,y,z)$ und Berücksichtigung des Friedel'schen Gesetzes sowie der Euler'schen Beziehung führt zu folgendem Aus-

druck, nach dem die Patterson-Funktion sich voraussetzungsfrei mit den experimentell zugänglichen Quadraten der Strukturfaktorbeträge berechnen läßt:

$$P(u,v,w) = V^{-1} \sum_{hkl}\sum\sum |F(hkl)|^2 \cos[2\pi(hu+kv+lw)] \qquad (9)$$

Die sogenannten Direktmethoden finden Anwendung, wenn kein Atom sich hinsichtlich der Elektronenzahl stark von den übrigen abhebt und eine relativ gleichmäßige Elektronenverteilung in der Elementarzelle vorliegt. Zugrundegelegt werden diesem Verfahren nur Reflexe mit großen normalisierten Strukturamplituden $|E(hkl)|$, die durch Näherungsrechnungen aus den experimentellen Strukturamplituden erhalten werden. Zwischen drei unabhängigen Reflexen gilt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ($\sim$) folgende Beziehung (Sayre, 1952):

$$\Phi(hkl) \sim \Phi(h'k'l') + \Phi(h-h', k-k', l-l') \qquad (10)$$

Von einigen als richtig angenommenen Startphasen ausgehend, werden für weitere Reflexe mit großen E-Werten die Phasen $\Phi(hkl)$ mit der Sayre-Beziehung und der von Germain, Main & Woolfson (1970) beschriebenen Tangensformel bestimmt:

$$\tan \Phi_H = \frac{\sum_{H'} |E(H') \cdot E(H-H')| \cdot \sin[\Phi(H') + \Phi(H-H')]}{\sum_{H'} |E(H') \cdot E(H-H')| \cdot \cos[\Phi(H') + \Phi(H-H')]} \qquad (11)$$

mit H für hkl und H' für h'k'l'

Durch Permutation der Startphasen erhält man mehrere Phasensätze, aus denen ein geeignet erscheinender nach verschiedenen numerischen Kriterien ausgewählt wird. Mit

diesem und den normalisierten Strukturamplituden erfolgt eine modifizierte Fouriersynthese (E-map), die im günstigen Fall Atomlagen von Nichtwasserstoffatomen liefert. Durch eine verbesserte Phasierung mit der ermittelten Partialstruktur lassen sich die noch fehlenden Atome durch weitere Fouriersynthesen lokalisieren.

Die Atomparameter (Ortskoordinaten, thermische Parameter) und der Skalierungsfaktor K werden durch Minimierung der Funktion

$$M = \sum_{hkl}\sum\sum w(hkl) \cdot [|F_o(hkl)| - K^{-1}|F_c(hkl)|]^2 \qquad (12)$$

nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Bewichtung w(hkl) eines Reflexes ist definiert zu:

$$w(hkl) = \{\sigma^2_{F_o} + [c \cdot F_o(hkl)]^2\}^{-1} \qquad 0.00 \leq c \leq 0.03 \qquad (13)$$

$|F_o(hkl)|$ und $|F_c(hkl)|$ sind die gemessenen (observed) und die berechneten (calculated) Beträge der Strukturfaktoren. Zur Verfeinerung werden nur solche Reflexe als beobachtet eingestuft und verwendet, für die gilt:

$$|F_o(hkl)| \geq 3.92\ \sigma_{F_o} \qquad (14)$$

Bei hinreichender Genauigkeit des anisotrop verfeinerten Strukturmodells lassen sich die nur schwach streuenden Wasserstoffatome durch eine Differenz-Fouriersynthese (mit $|F_o(hkl)|-|F_c(hkl)|$ als Koeffizienten) lokalisieren und mit isotropen thermischen Parametern in die Verfeinerung einbeziehen.

Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden ist ein Kriterium für die Genauigkeit einer Kristallstrukturanalyse und wird für "beobachtete" Reflexe durch den konventionellen R-Wert

(R) und den bewichteten R-Wert (R_w) zum Ausdruck gebracht.

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_o(hkl)|-|F_c(hkl)||}{\sum_{hkl} |F_o(hkl)|} \qquad (15)$$

$$R_w = \left[\frac{\sum_{hkl} w(hkl) \, [|F_o(hkl)|-|F_c(hkl)|]^2}{\sum_{hkl} w(hkl) \, |F_o(hkl)|^2} \right]^{0.5} \qquad (16)$$

R'- bzw. R_w'-Werte beziehen sich auf alle Daten, d. h. auch auf die als nicht beobachtet eingestuften Reflexe, jedoch nicht auf solche, die aufgrund von Meßfehlern aus den Berechnungen ausgeschlossen wurden. Daten wurden als fehlerhaft bezeichnet, wenn starke Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden bestanden und entsprechende Meßprotokolle (Reflexprofile) Hinweise auf mögliche Fehlmessungen lieferten.

2.4 Allgemeines zu Tabellen und Abbildungen

Standardabweichungen werden in Klammern hinter dem jeweiligen Zahlenwert angegeben und beziehen sich auf die letzte aufgeführte Stelle des betreffenden Wertes. Die relativen Lagekoordinaten x, y, z sind Bruchteile der kristallographischen Achsen. Isotrope und anisotrope thermische Parameter werden in Einheiten von $10^4 pm^2$ gelistet. Zusätzlich erfolgt für Nichtwasserstoffatome die Angabe eines Äquivalenzwertes, der sich aus den anisotropen Temperaturfaktoren errechnet:

$$B_{eq} = 0.\overline{3} \, (B_{11} \cdot a^{*2} \cdot a^2 + \cdots + B_{23} \cdot b^* \cdot c^* \cdot b \cdot c \cdot \cos\alpha)$$

Die Atomabstände [pm] und die Winkel [°] wurden nicht auf bestimmte Modellfälle thermischer Bewegung korrigiert. Die Abstände O-H sind durch bekannte Fehler der Röntgenstrukturanalyse systematisch verkürzt.

Die Zeichnungen zur Strukturdarstellung wurden auf dem institutseigenen Computer Eclipse S/140 (Fa. Data General) und dem Telefunkenrechner TR 445 der Universität Düsseldorf erstellt. Eine Auflistung der verwendeten Rechenprogramme befindet sich im Anhang. Die in den Abbildungen dargestellten Schwingungsellipsoide repräsentieren, soweit nicht anders angegeben, Bereiche 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die isotropen B-Werte der Wasserstoffatome wurden für die Zeichnungen auf 1/5 reduziert. Sehr kurze Wasserstoffbrücken werden so wie kovalente Bindungen durch dicke Linien dargestellt. Schwache Wasserstoffbrücken und einige weitere intermolekulare Kontakte sind durch dünne Linien gekennzeichnet. Die Abstände sowie die Winkel zwischen Donor- und Akzeptoratomen in Wasserstoffbrücken sind unterstrichen. In stereoskopischen Darstellungen größerer Bereiche der Strukturen wurde auf die Abbildung von Wasserstoffatomen verzichtet.

3. Thionylhalogenide

Von den Thionylhalogeniden, Halogeniden der schwefligen Säure, sind die Molekülstrukturen der Gasphase, pyramidal mit der Eigensymmetrie m (C_s), aus verschiedenen spektroskopischen Untersuchungen und auch aus Elektronenbeugungsmessungen bekannt (Gmelin, 1978, und die dort zitierte Literatur; Gregory, Hargittai & Kolonits, 1976; Brunvoll, Hargittai & Rozsondai, 1982; Suzuki, Yamaguchi, Onda, Sakaizumi, Ohashi & Yamaguchi, 1981; Mata & Carballo, 1983). Moleküldaten von fester Phase durch Kristallstrukturanalyse hingegen liegen lediglich vom Thionylfluorid SOF_2 vor (Mootz & Korte, 1984). Es konnte gezeigt werden, daß für die zwei unabhängigen Moleküle SOF_2 der asymmetrischen Einheit die maximale Eigensymmetrie kristallographisch keine Bedeutung besitzt. Durch zwei intermolekulare S···O-Kontakte mit Abständen, die die Summe der van der Waals-Radien unterschreiten, ergibt sich für jedes Schwefelatom eine verzerrt quadratisch-pyramidale Umgebung mit dem kovalent gebundenen Sauerstoffatom als Pyramidenspitze. Unter Berücksichtigung weiterer Abstände S···F, die der Summe der van der Waals-Radien entsprechen oder diese leicht unterschreiten, erhöht sich die "Koordinationssphäre" auf sechs bzw. sieben nächste Nachbarn.

Für das Thionylchlorid wurden aus ramanspektroskopischer Untersuchung an fester Phase (Bues, Brockner & Demiray, 1977) intermolekulare "Wechselwirkungen" S···O vorausgesagt, "Wechselwirkungen" S···Cl jedoch ausgeschlossen.

Durch Kristallstrukturanalyse der Halogenide $SOCl_2$ und $SOBr_2$ sollte geklärt werden, ob eine insgesamt oktaedrische Umgebung für das Schwefelatom, wie sie sich in SOF_2 andeutet und in $SeOF_2$ für das Selenatom in ausge-

prägter Form vorliegt (Dewan & Edwards, 1976), bei weiteren Verbindungen dieser Substanzklasse auftritt und möglicherweise sogar bevorzugt ist.

3.1 Die Kristallstruktur von $SOCl_2$

Durch Destillation gereinigtes Thionylchlorid, dessen mit DTA bestimmter Schmelzpunkt von -105 °C dem Literaturwert entspricht (Handbook of Chemistry and Physics, 1981-1982), wurde in eine dünnwandige Glaskapillare eingeschmolzen und auf dem Diffraktometer in einem Kaltgasstrom kristallisiert. Ausgehend von dieser polykristallinen Substanz wurde bei -110 °C durch Miniatur-Zonenschmelzen mittels fokussierter Wärmestrahlung ein Einkristall geeigneter Güte erhalten. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und auch die Messung der Intensitäten erfolgten bei -130 °C. Die kristallographischen Daten sowie Angaben zur Diffraktometrie und Strukturverfeinerung sind Inhalt der Tab. 3.1.

Thionylchlorid kristallisiert monoklin. Mit den Auslöschungsgesetzen

h0l: nur vorhanden für l = 2n

0k0: nur vorhanden für k = 2n

ist die Raumgruppe $P2_1/c$ eindeutig bestimmt. Nach der üblichen Datenreduktion wurde das Phasenproblem mit Direktmethoden (Multan, System: E-XTL) gelöst. Durch eine modifizierte Fouriersynthese (E-map) konnten zwei Chloratome und das Sauerstoffatom lokalisiert werden. Eine anschließende Differenz-Fouriersynthese erbrachte das noch fehlende Sauerstoffatom. Die Verfeinerung erfolgte zunächst mit isotropen und dann mit anisotropen thermischen Parametern. Nach einer statistischen Analyse des Datensatzes wurden zwölf Reflexe, deren Werte offensichtlich stark verfälscht waren, von den weiteren Berechnungen ausge-

schlossen. Der Grad der sogenannten Überbestimmung, das Verhältnis der Zahl der beobachteten Reflexe zur Zahl der variierten Parameter, wurde dadurch nicht wesentlich beeinträchtigt. Die Atomparameter aus der abschließenden Verfeinerung sind in Tab. 3.2 aufgeführt.

Tab. 3.1 $SOCl_2$: Angaben zur Kristallographie, Diffraktometrie und Verfeinerung

Meßtemperatur	-130 °C
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Z	$P2_1/c$, 4
Gitterkonstanten	a = 883.73(9) pm
	b = 580.33(6)
	c = 758.62(8)
	ß = 100.064(8)°
Zellvolumen	$383.08 \cdot 10^6$ pm^3
Absorptionskoeff. μ(MoKα)	1.97 mm^{-1}
Dichte ber.	2.06 mg mm^{-3}
$2\theta_{max.}$	60°
c in Bewichtung	0.02
variierte Parameter	37
Reflexe: beob., ges.	1085, 1111
R-Werte: R, R'	0.025, 0.025
R_w, R_w'	0.041, 0.041
Restelektronendichte [10^{-6} e · pm^{-3}] min., max.	-0.7, 0.3

Ein ganzes Molekül $SOCl_2$ bildet die asymmetrische Einheit (Abb. 3.1). Hier, wie auch in der Kristallstruktur von SOF_2 (Mootz & Korte, 1984), wird von der maximalen

Tab. 3.2 $SOCl_2$: Atomparameter

Atom	x	y	z	B_{eq}
Cl(1)	0.25154(4)	0.27957(5)	0.40962(4)	2.39(1)
Cl(2)	0.37552(3)	0.70469(5)	0.23685(4)	2.33(1)
S	0.16514(3)	0.56234(4)	0.25725(3)	1.51(1)
O	0.09351(10)	0.71064(17)	0.37068(14)	2.56(2)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cl(1)	2.92(2)	1.88(2)	2.41(2)	0.18(1)	0.59(1)	0.70(1)
Cl(2)	1.77(2)	2.29(2)	2.98(2)	-0.43(1)	0.56(1)	0.39(1)
S	1.35(1)	1.39(1)	1.75(1)	-0.02(1)	0.17(1)	-0.04(1)
O	1.80(3)	2.65(4)	3.28(4)	0.61(3)	0.57(3)	-0.70(3)

Eigensymmetrie kein Gebrauch gemacht. Insbesondere besteht so ein kleiner, aber bei der erreichten Genauigkeit signifikanter Unterschied in den Längen der beiden S-Cl-Bindungen. Dieser läßt sich mit Packungseffekten verstehen, auf die weiter unten eingegangen wird.

Die gemittelten Bindungslängen und Bindungswinkel werden in Tab. 3.3 denen von gasförmigem $SOCl_2$ aus Elektronenbeugung und mikrowellenspektroskopischen Messungen gegenübergestellt. Dabei zeigt sich insgesamt eine recht gute Übereinstimmung, wenn man von den leicht kürzeren S-O-Abständen und den jeweils etwas größeren Winkeln O-S-Cl und Cl-S-Cl aus den Ergebnissen der Mikrowellenspektroskopie absieht (Suzuki et al., 1981; Mata & Carballo, 1983).

In Abb. 3.2 ist ein Molekül $SOCl_2$ mit drei intermolekularen Nachbarn des Schwefelatoms dargestellt, zwei Sauerstoffatomen und einem Chloratom, deren Abstände die Summe der van der Waals-Radien unterschreiten (Pauling,

Tab. 3.3 $SOCl_2$: Moleküldaten aus Elektronenbeugungsmessung (EB) sowie aus mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen (MW) und gemittelte Werte aus der Kristallstrukturanalyse

	a (EB)	b (MW)	c (MW)	d
S-O [pm]	144.3(5)	143.5(11)	142.78(5)	143.9
S-Cl	207.7(6)	207.2(5)	207.44(3)	206.97
O-S-Cl [°]	106.4(6)	108.00(6)	107.958(22)	107.42
Cl-S-Cl	96.2(7)	97.15(30)	96.9547(13)	96.30

a Gregory et al. (1976); b Suzuki et al. (1981)
c Mata & Carballo (1983); d diese Arbeit

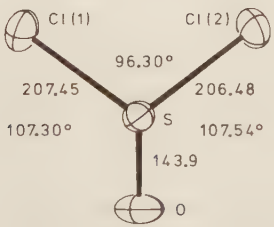

Abb. 3.1 $SOCl_2$: Das Molekül mit Bindungslängen [pm] und Bindungswinkeln.
Standardabweichungen: 0.04-0.1 pm; 0.02-0.04°.
In den Abb. 3.1 bis 3.3 repräsentieren die Schwingungsellipsoide Bereiche 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

1973, S···O: 325 pm; S···Cl: 365 pm). Ein vierter intermolekularer Abstand S···Cl(1) mit 388.86 pm überschreitet deutlich den von Pauling angegebenen Wert. Für das Schwefelatom ergibt sich somit insgesamt eine verzerrt oktaedrische Umgebung. Alle betreffenden Winkel am Schwefelatom sind in Tab. 3.4 aufgeführt.

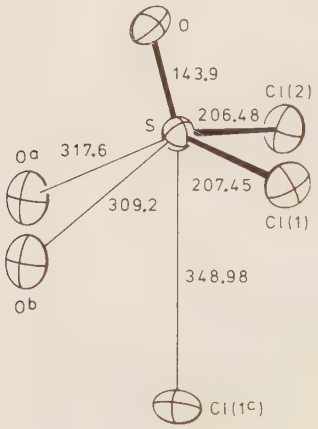

Abb. 3.2 $SOCl_2$: Intermolekulare Umgebung des Schwefelatoms mit Atomabständen [pm].
Standardabweichungen s. Abb. 3.1.
Winkel und Symmetrieoperationen s. Tab. 3.4.

Die Molekülanordnung mit Darstellung der Elementarzelle wird in Abb. 3.3 gezeigt. Doppelschichten von $SOCl_2$-Molekülen verlaufen parallel zur y,z-Ebene. Sie werden nur durch die etwas kürzer gebundenen Cl(2)-Atome, die

Tab. 3.4 $SOCl_2$: Interatomare Winkel [°]

O-S-Cl(1)	107.30(4)	O-S···O^a	105.45(4)
O-S-Cl(2)	107.54(4)	O-S···O^b	101.78(5)
Cl(1)-S-Cl(2)	96.30(2)	O-S···Cl(1^c)	165.65(4)
Cl(1)-S···O^a	146.84(2)	Cl(2)-S···O^a	78.56(2)
Cl(1)-S···O^b	80.36(2)	Cl(2)-S···O^b	150.07(2)
Cl(1)-S···Cl(1^c)	82.15(1)	Cl(2)-S···Cl(1^c)	81.49(1)
O^a···S···O^b	88.10(3)	Symmetrieoperationen	
O^a···S···Cl(1^c)	64.70(2)	a = x, 1.5-y, -0.5+z	
O^b···S···Cl(1^c)	68.58(2)	b = -x, -0.5+y, 0.5-z	
		c = x, 0.5-y, -0.5+z	

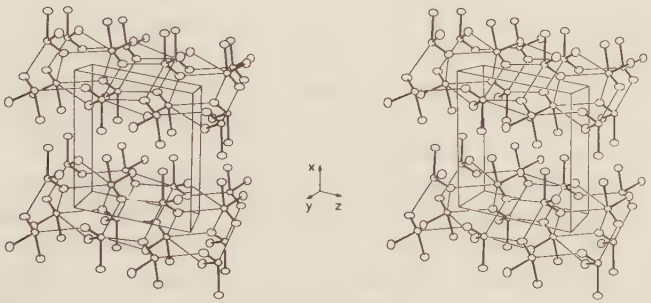

Abb. 3.3 $SOCl_2$: Stereoskopische Darstellung der Moleküle in der Elementarzelle.
Intermolekulare Abstände sind durch dünne Linien gekennzeichnet.

keine intermolekularen Kontakte S···Cl aufweisen, mit einem kleinsten Cl···Cl-Abstand von 362.58 pm (zweifacher van der Waals-Radius: 360 pm) voneinander abgegrenzt. Die verzerrt oktaedrische Umgebung der $SOCl_2$-Moleküle wird innerhalb einer Einzelschicht durch Abstände S···O^a und S···Cl(1^c) ("Eckenverknüpfung") und zwischen den Einzelschichten durch den kürzeren Abstand S···O^b ("Kantenverknüpfung") realisiert.

3.2 Die Kristallstruktur von $SOBr_2$

Thionylbromid der Fa. Fluka mit einem durch DTA bestimmten Schmelzpunkt von -54 °C (Handbook of Chemistry and Physics, 1981-1982: -52 °C) wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und im Kaltgasstrom auf dem Diffraktometer kristallisiert. Das so erhaltene polykristalline Material wurde vorsichtig bis auf einige wenige Restkeime aufgeschmolzen, aus denen ein Einkristall durch sehr langsame Temperaturabsenkung des Gasstroms auf -78 °C gezüchtet werden konnte. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten bei -140 °C. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Diffraktometrie sowie zur Verfeinerung der Struktur sind in Tab. 3.5 aufgeführt.

Thionylbromid kristallisiert orthorhombisch. Mit den Auslöschungsgesetzen
0kl: nur vorhanden für l = 2n
h0l: nur vorhanden für h = 2n
ergaben sich $Pca2_1$ und Pcam (Standardaufstellung Pbcm) als mögliche Raumgruppen, von denen die erste zur Strukturlösung mit Direktmethoden (SOLV, System: SHELXTL) führte. Zwei unabhängige Moleküle $SOBr_2$ in allgemeinen Lagen bilden die asymmetrische Einheit. Die zum Teil erheblich durch Absorption verfälschten Daten lieferten

Tab. 3.5 $SOBr_2$: Angaben zur Kristallographie, Diffraktometrie und Verfeinerung

Meßtemperatur	-140 °C
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	$Pca2_1$, 8
Gitterkonstanten	a = 1151.2(5) pm
	b = 407.0(2)
	c = 1816.6(5)
Zellvolumen	$851.1 \cdot 10^6$ pm^3
Absorptionskoeff. μ(MoKα)	19.14 mm^{-1}
Dichte ber.	3.24 mg mm^{-3}
$2\Theta_{max.}$	67°
c in Bewichtung	0.03
Extinktionskoeff. g	0.0013(2)
variierte Parameter	73
Reflexe: beob., ges.	1234, 1696
R-Werte: R, R'	0.063, 0.090
R_w, R_w'	0.071, 0.075
Restelektronendichte [10^{-6} e·pm^{-3}] min. max.	-3.0, 2.1

bei einer Verfeinerung physikalisch nicht sinnvolle anisotrope thermische Parameter. Da der Kristall mit seiner kristallographischen b-Achse parallel zur Kapillarenachse gewachsen war, wurde er als ein Stäbchen mit achtseitiger Grundfläche betrachtet, so daß nach Abschätzung seiner Ausmaße und Indizierung entsprechender Flächen eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt werden konnte. Eine statistische Auswertung des Datensatzes führte zum Ausschluß von vier mit Meßfehlern behafteten Reflexen und gab Veranlassung zu einer Extinktionskorrektur, bei

Tab. 3.6 $SOBr_2$: Atomparameter

Atom	x	y	z	B_{eq}
Br(11)	0.6576(1)	0.3543(6)	0.0	1.33(4)
Br(12)	0.4402(3)	-0.0124(6)	-0.0969(3)	1.66(9)
S(1)	0.4817(4)	0.1147(13)	0.0180(2)	0.94(8)
O(1)	0.4006(12)	0.359(4)	0.0391(7)	1.5(3)
Br(21)	0.5893(1)	0.1420(6)	0.2033(1)	1.50(5)
Br(22)	0.8048(3)	0.5038(5)	0.3032(3)	1.52(7)
S(2)	0.7656(4)	0.3839(14)	0.1834(2)	0.96(9)
O(2)	0.8427(12)	0.112(4)	0.1607(7)	1.5(3)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Br(11)	0.89(6)	2.23(9)	0.87(6)	-0.28(6)	-0.05(4)	-0.03(9)
Br(12)	2.03(13)	2.38(17)	0.55(7)	-0.36(6)	-0.46(9)	-0.06(6)
S(1)	1.2(1)	1.3(2)	0.4(1)	-0.2(1)	0.0(1)	0.4(1)
O(1)	1.4(5)	1.7(6)	1.3(4)	-0.8(5)	0.4(4)	-0.9(5)
Br(21)	0.93(6)	2.65(11)	0.93(6)	-0.22(6)	-0.03(5)	0.51(9)
Br(22)	1.58(12)	2.11(16)	0.88(9)	-0.19(6)	0.01(9)	-0.38(6)
S(2)	0.7(1)	1.7(2)	0.5(1)	0.2(1)	0.1(1)	-0.1(2)
O(2)	0.8(4)	2.8(6)	0.8(4)	1.1(5)	-0.2(3)	-1.0(4)

der die berechneten Strukturamplituden unter Verfeinerung eines Extinktionskoeffzienten g korrigiert wurden.

$$F^* = F_c/(1+0.002 \cdot g \cdot F_c^2/\sin 2\theta)^{0.25}$$

Die abschließend erhaltenen Atomparameter sind Tab. 3.6 zu entnehmen.

Abb. 3.4 zeigt die beiden kristallographisch unab-

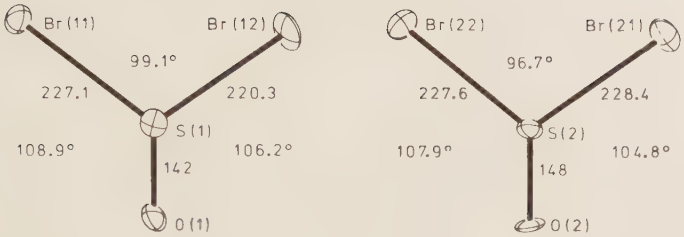

Abb. 3.4 $SOBr_2$: Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle mit Bindungslängen [pm] und Bindungswinkeln.
Standardabweichungen: 0.5-1.6 pm; 0.2-0.7°.
In den Abb. 3.4 und 3.5 repräsentieren die Schwingungsellipsoide Bereiche 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

hängigen Moleküle $SOBr_2$ der asymmetrischen Einheit, die im Kristall um ein Pseudosymmetriezentrum (x = 0.623, y = 0.245, z = 0.101) angeordnet sind. Diese Kristallstruktur ist also eine azentrische Packung von ungefähr zentrosymmetrischen Molekülpaaren. Hier, wie auch in den Kristallstrukturen von SOF_2 und $SOCl_2$, ist die maximale Eigensymmetrie der Moleküle kristallographisch bedeutungslos. Die Moleküldaten aus Elektronenbeugung an gasförmigem $SOBr_2$ (Brunvoll et al., 1982) sind im Vergleich mit den aus beiden Molekülen gemittelten Werten der Kristallstrukturanalyse in Tab. 3.7 aufgeführt. Während sich dabei eine recht gute Übereinstimmung zeigt, weichen vergleichbare Bindungslängen und Bindungswinkel beider Moleküle der asymmetrischen Einheit beträchtlich voneinander ab, was wiederum auf Packungseffekte zurückzuführen ist.

Tab. 3.7 $SOBr_2$: Moleküldaten aus Elektronenbeugungsmessung (EB) sowie gemittelte Werte aus der Kristallstrukturanalyse

	a (EB)	b
S-O [pm]	144.8(4)	145
S-Br	225.4(5)	225.9
O-S-Br [°]	107.4(2)	107.0
Br-S-Br	98.1(2)	97.9

a Brunvoll et al. (1982); b diese Arbeit

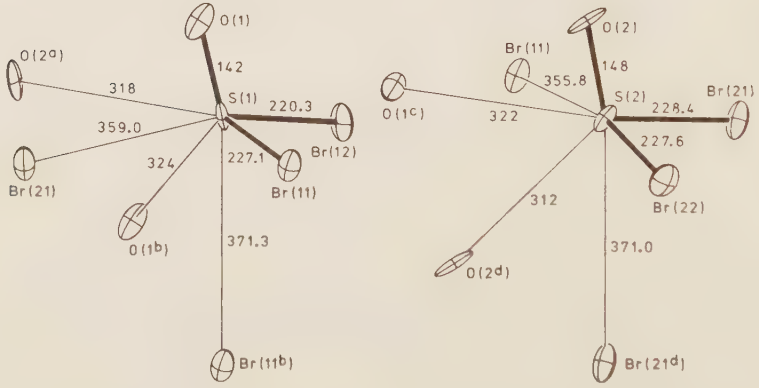

Abb. 3.5 $SOBr_2$: Nähere Umgebung der beiden unabhängigen Moleküle mit Atomabständen [pm]. Standardabweichungen: 0.4-1.7 pm. Winkel und Symmetrieoperationen s. Tab. 3.8.

In Abb. 3.5 ist auch die nähere intermolekulare Umgebung der Schwefelatome beider Moleküle gezeigt. Die entsprechenden Winkel sind in Tab. 3.8 gelistet. Jeweils zwei Kontakte S···Br und ein S···O-Abstand sind deutlich kleiner als die Summe der van der Waals-Radien (Pauling, 1973: S···O: 325 pm; S···Br: 380 pm). O(1b,c) mit einem recht kurzen kovalenten Abstand von 142 pm bildet sowohl zu S(1) als auch zu S(2) längere intermolekulare Kontakte von 324 und 322 pm. Br(12) und Br(22), beide mit den jeweils kleineren kovalenten Bindungslängen, weisen hingegen keine intermolekularen Abstände S···Br unterhalb von 380 pm auf.

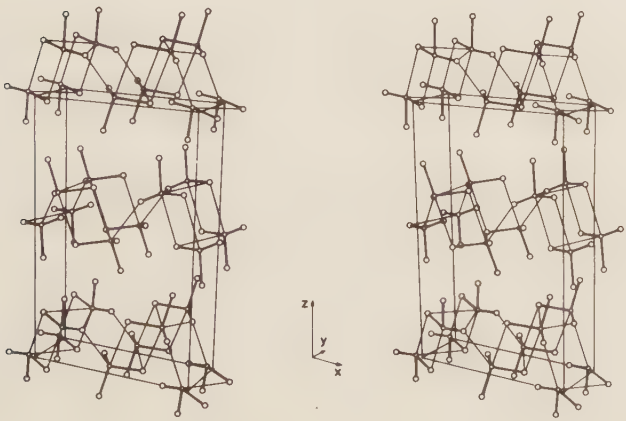

Abb. 3.6 $SOBr_2$: Stereoskopische Darstellung der Molekülanordnung mit Elementarzelle. Intermolekulare Abstände sind durch dünne Linien gekennzeichnet.

Tab. 3.8 $SOBr_2$: Interatomare Winkel [°] zur Auswahl der Atome s. Abb. 3.5.

O(1)-S(1)-Br(11)	108.9(7)	O(2)-S(2)-Br(21)	104.8(6)
O(1)-S(1)-Br(12)	106.2(6)	O(2)-S(2)-Br(22)	107.9(5)
Br(11)-S(1)-Br(12)	99.1(2)	Br(21)-S(2)-Br(22)	96.7(2)
O(1)-S(1)···O(1b)	116.4(7)	O(2)-S(2)···O(1c)	74.1(6)
O(1)-S(1)···O(2a)	69.6(6)	O(2)-S(2)···O(2d)	120.3(7)
O(1)-S(1)···Br(11b)	165.5(6)	O(2)-S(2)···Br(11)	85.6(5)
O(1)-S(1)···Br(21)	87.2(6)	O(2)-S(2)···Br(21d)	168.2(6)
Br(11)-S(1)···O(1b)	133.0(3)	Br(21)-S(2)···O(1c)	134.2(3)
Br(11)-S(1)···O(2a)	133.6(3)	Br(21)-S(2)···O(2d)	133.1(3)
Br(11)-S(1)···Br(11b)	81.9(1)	Br(21)-S(2)···Br(11)	79.8(1)
Br(11)-S(1)···Br(21)	79.3(1)	Br(21)-S(2)···Br(21d)	81.8(1)
Br(12)-S(1)···O(1b)	80.0(3)	Br(22)-S(2)···O(1c)	127.8(3)
Br(12)-S(1)···O(2a)	126.5(3)	Br(22)-S(2)···O(2d)	82.3(3)
Br(12)-S(1)···Br(11b)	80.7(2)	Br(22)-S(2)···Br(11)	166.4(2)
Br(12)-S(1)···Br(21)	166.1(2)	Br(22)-S(2)···Br(21d)	80.6(2)
O(1b)···S(1)···O(2a)	58.9(4)	O(1c)···S(2)···O(2d)	56.4(4)
O(1b)···S(1)···Br(11b)	51.4(3)	O(1c)···S(2)···Br(11)	54.4(2)
O(1b)···S(1)···Br(21)	91.0(3)	O(1c)···S(2)···Br(21d)	94.2(3)
O(2a)···S(1)···Br(11b)	96.0(3)	O(2d)···S(2)···Br(11)	90.4(3)
O(2a)···S(1)···Br(21)	54.4(2)	O(2d)···S(2)···Br(21d)	51.6(3)
Br(11b)···S(1)···Br(21)	85.4(1)	Br(11)···S(2)···Br(21d)	85.9(1)

Symmetrieoperationen

a = -0.5+x, -y, z
b = x, -1+y, z
c = 0.5+x, 1-y, z
d = x, 1+y, z

In Abb. 3.6 ist die Molekülanordnung mit Elementarzelle dargestellt. Abstände S(1,2)···O(1), deren Werte nur wenig die Summe der van der Waals-Radien unterschreiten, werden nicht gezeigt. Für jedes Schwefelatom resultiert dann insgesamt eine verzerrt oktaedrische Umgebung. Dieses führt zur Ausbildung von Bändern parallel zur kristallographischen b-Achse, die durch S(1)···O(2)-Kontakte zu einem zweidimensionalen Bauzusammenhang verknüpft werden. Die stark gefalteten Schichten parallel zur kristallographischen a,b-Ebene sind durch Br(12)- und Br(22)-Atome mit einem kürzesten Abstand von 390.5 pm (zweifacher van der Waals-Radius: 390 pm) voneinander abgegrenzt.

3.3 Vergleichende Betrachtungen

Zwischen den Kristallstrukturen von SOF_2, $SOCl_2$ und $SOBr_2$ bestehen keine Isotypiebeziehungen. Die Moleküle sind pyramidal mit je zwei kristallographisch unabhängigen Halogenatomen, d.h. die maximale Eigensymmetrie wird in den Kristallstrukturen nicht verwirklicht. Die kristallographischen Daten sowie die auf jeweils eine Molekülhälfte gemittelten Moleküldaten der bisher strukturanalysierten Thionylhalogenide sind in Tab. 3.9 zusammengestellt. Ein Vergleich der S-O-Abstände zeigt, daß mit abnehmender Elektronegativität des Halogensubstituenten eine deutliche Vergrößerung der S-O-Bindungslänge einhergeht. Gleiches wird von den gasförmigen Thionylhalogeniden berichtet und hier mit einer Abnahme des Bindungsgrades infolge sinkender effektiver Elektronegativität des Schwefelatoms begründet (Gillespie & Robinson, 1963; Paetzold, 1964).

Bei Berücksichtigung intermolekularer Abstände, die die Summe der van der Waals-Radien unterschreiten, ergibt sich für das Schwefelatom des Thionylfluorids eine annähernd quadratisch-pyramidale und für das des Thionyl-

Tab.3.9 Thionylhalogenide: Zusammenstellung bisher strukturanalysierter Verbindungen

	SOF_2[a]	$SOCl_2$[b]	$SOBr_2$[b]
Schmelzpunkt [°C]	-129.5	-105	-54
Meßtemperatur [°C]	-137	-130	-140
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhomb.
Raumgruppe, Z	$P2_1/c$, 8	$P2_1/c$, 4	$Pca2_1$, 8
a [pm]	524.7(1)	883.73(9)	1151.2(5)
b	704.9(2)	580.33(6)	407.0(2)
c	1449.3(4)	758.62(8)	1816.6(5)
ß [°]	97.20(2)	100.064(8)	
S-O [pm]	141.7	143.9	145
S-X	157.1	206.97	225.9
O-S-X [°]	105.4	107.42	107.0
X-S-X	92.6	96.30	97.9

a Mootz & Korte (1984); b diese Arbeit

chlorids eine verzerrt oktaedrische Umgebung. Die "Koordinationssphäre" des Schwefels in Thionylbromid vergrößert sich auf sieben nächste Atome. In allen drei Kristallstrukturen führen diese intermolekularen Kontakte zur Ausbildung mehr oder weniger stark gewellter Schichten.

4. Sulfurylhalogenide

Sulfurylhalogenide sind Halogenide der Schwefelsäure. Aus Mikrowellenuntersuchungen und (oder) Elektronenbeugungsmessungen der Gasphase ist die molekulare Struktur der Sulfurylhalogenide SO_2F_2, SO_2ClF und SO_2Cl_2 bekannt (Lide, Mann & Fristrom, 1957; Holt & Gerry, 1971; Hagen, Cross & Hedberg, 1978; Hargittai & Hargittai, 1981). Nach diesen Ergebnissen sind die Moleküle tetraedrisch mit der maximalen Eigensymmetrie für SO_2X_2 von mm2 (C_{2v}) und für SO_2XY von m (C_s). Moleküldaten fester Phase, die zu Beginn der vorliegenden Arbeit von keiner Verbindung dieser Substanzklasse vorlagen, sollten durch Kristallstrukturanalyse ermittelt werden. Weiter war zu klären, ob im kristallinen Zustand die nahezu als kugelförmig zu betrachtenden Moleküle möglicherweise annähernd dichte Kugelpackungen aufbauen.

4.1 Die Kristallstruktur von SO_2F_2

Sulfurylfluorid wurde von der Fa. Merck-Schuchardt in 99.5%iger Reinheit bezogen. Durch Differenzthermoanalyse wurde ein Schmelzpunkt von -138.8 °C bestimmt (Handbook of Chemistry and Physics, 1981-1982: -136 °C). Die relativ inerte Substanz wurde in eine Glaskapillare kondensiert, eingeschmolzen und im Kaltgasstrom auf dem Diffraktometer kristallisiert. Bei -140 °C konnte durch Miniatur-Zonenschmelzen mittels fokussierter Wärmestrahlung ein Einkristall erhalten werden. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten bei -147 °C. Tab. 4.1 beinhaltet die kristallographischen Daten sowie Angaben zur Diffraktometrie und Strukturverfeinerung.

Sulfurylfluorid kristallisiert tetragonal in der

Tab. 4.1 SO_2F_2: Angaben zur Kristallographie, Diffraktometrie und Verfeinerung

Meßtemperatur	-147 °C
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe, Z	$P4_12_12$, 4
Gitterkonstanten	a = 517.6(1) pm
	c = 1168.5(3)
Zellvolumen	$313.1 \cdot 10^6$ pm^3
Absorptionskoeff. μ(MoKα)	0.88 mm^{-1}
Dichte ber.	2.17 mg mm^{-3}
$2\theta_{max.}$	70°
c in Bewichtung	0.02
variierte Parameter	24
Reflexe: beob., ges.	433, 453
R-Werte: R, R'	0.040, 0.043
R_w, R_w'	0.062, 0.062
Restelektronendichte [10^{-6} e · pm^{-3}] min., max.	-0.4, 0.4

Lauegruppe 4/mmm. Mit den Auslöschungsgesetzen
hOO: nur vorhanden für h = 2n
OOl: nur vorhanden für l = 4n
resultierten die Enantiomeren $P4_12_12$ und $P4_32_12$ als mögliche Raumgruppen, von denen erstere für die Berechnungen herangezogen wurde. Die Interpretation der Patterson-Funktion lieferte die Koordinaten des Schwefelatoms auf der zweizähligen Drehachse der Raumgruppe in x, x, O. Die damit phasierte Fouriersynthese führte zur vollständigen Strukturlösung. Nach Ausschluß von sechs mit Meßfehlern behafteten Reflexen ergaben sich in der abschließenden Verfeinerung die in Tab. 4.2 gelisteten

Tab. 4.2 SO_2F_2: Atomparameter

Atom	x	y	z	B_{eq}
S	0.07889(9)	= x	0.0	2.76(1)
F	-0.1101(3)	-0.0018(6)	0.0922(2)	6.83(8)
O	0.3244(3)	0.0094(5)	0.0362(1)	3.62(4)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S	2.46(2)	= B_{11}	3.37(3)	0.02(2)	-0.53(2)	= $-B_{13}$
F	3.08(7)	7.01(14)	10.39(18)	0.82(6)	2.42(8)	4.98(14)
O	2.32(5)	5.22(10)	3.33(6)	0.47(6)	-0.12(5)	0.81(7)

Atomparameter. Das Fluoratom mit einem Verhältnis $B_{33}/B_{11} > 3$ zeigt eine mögliche Fehlordnung. Die versuchsweise Behandlung als Splitlagen-Atom führte zu keinem verbesserten Ergebnis. Die im allgemeinen etwas erhöhten B-Werte sind darauf zurückzuführen, daß die Beugungsmessung nur wenig unterhalb des Schmelzpunktes erfolgte.

Abb. 4.1 zeigt ein Molekül SO_2F_2 mit dem Schwefelatom auf der zweizähligen Drehachse. Die maximale Eigensymmetrie mm2 (C_{2v}) hat kristallographisch keine Auswirkung. Dies steht nicht im Einklang mit infrarot- und ramanspektroskopischen Untersuchungen an festem Sulfurylfluorid (Nolin, Tremblay & Savoie, 1974). Von den dort berichteten drei festen Phasen (zwei stabile) entzieht sich die Tieftemperaturphase mit einem Umwandlungspunkt von -207.5 °C den vorliegenden Untersuchungen. In den kristallinen Hochtemperaturphasen, einer stabilen und einer metastabilen, sollen nach Nolin et al. (1974) die Moleküle SO_2F_2 allgemeine Lagen (C_1) besetzen, wobei für

Tab. 4.3 SO_2F_2: Moleküldaten aus Elektronenbeugungsmessung (EB) sowie aus mikrowellenspektroskopischer Untersuchung (MW) und Werte aus der Kristallstrukturanalyse

	a (EB)	b (MW)	c
S-O [pm]	139.7(2)	140.5(3)	138.6(2)
S-F	153.0(2)	153.0(3)	151.4(2)
O-S-O [°]	122.6(12)	123.97(20)	124.6(1)
O-S-F	108.6(2)	-	107.7*
F-S-F	96.7(11)	96.12(17)	98.6(1)

a Hagen et al. (1978); b Lide et al. (1957);
c diese Arbeit; * gemittelter Wert

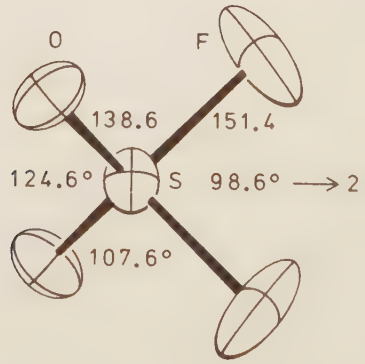

Abb. 4.1 SO_2F_2: Das Molekül mit der kristallographischen Symmetrie 2 (C_2) mit Bindungslängen [pm] und Bindungswinkeln.
Weitere Winkel O-S-F: 107.7°.
Standardabweichungen: 0.2 pm; 0.1°.

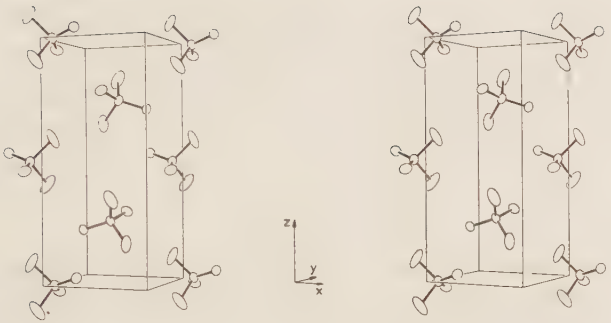

Abb. 4.2 SO_2F_2: Stereoskopische Darstellung der Molekülanordnung in der Elementarzelle.

die stabile Phase eine zentrosymmetrische und für die metastabile eine azentrische Raumgruppe angenommen wird. Der strukturanalysierte Kristall ist azentrisch, aber mit Molekülen der kristallographischen Symmetrie 2 (C_2).

In Tab. 4.3 sind die Strukturdaten der Gasphase aus Mikrowellen- und Elektronenbeugungsuntersuchungen denen aus der Kristallstrukturanalyse gegenübergestellt. Die in fester Phase verkürzten Abstände S-O und S-F sowie die vergrößerten Winkel O-S-O und F-S-F sind zum einen durch die tiefe Meßtemperatur erklärbar, zum anderen wurden die Bindungslängen und Bindungswinkel aus der Kristallstrukturanalyse nicht auf bestimmte Modellfälle thermischer Bewegung korrigiert.

Für das im tetraedrischen Molekül gut abgeschirmte Schwefelatom fehlen, anders als in den Kristallstrukturen der Thionylhalogenide, intermolekulare Kontakte, die die Summe der van der Waals-Radien unterschreiten. Abb. 4.2 zeigt die Molekülanordnung mit Elementarzelle. Jedes

Schwefelatom ist von vier Schwefelatomen mit einem Abstand S···S von 428.6 pm und von acht weiteren mit je vier Abständen von 517.6 und 517.9 pm umgeben. Eine annähernd dichte Kugelpackung der Moleküle ist nicht zu erkennen.

4.2 Die Kristallstruktur von SO_2ClF

Sulfurylchloridfluorid der Fa. Janssen mit einem neu durch Differenzthermoanalyse ermittelten Schmelzpunkt von -125 °C (Handbook of Chemistry and Physics, 1981-1982: -124.7 °C) wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und im Kaltgasstrom auf dem Diffraktometer kristallisiert. Bei -130 °C konnte durch Miniatur-Zonenschmelzen mittels fokussierter Wärmestrahlung ein geeigneter Einkristall gezüchtet werden. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten bei -150 °C. Angaben dazu und auch zur Strukturverfeinerung befinden sich in Tab. 4.4.

SO_2ClF kristallisiert orthorhombisch. Mit den Auslöschungsgesetzen
0kl: nur vorhanden für l = 2n
h0l: nur vorhanden für h = 2n
ergaben sich $Pca2_1$ und Pcam (Standardaufstellung Pbcm) als mögliche Raumgruppen. Die Strukturlösung erfolgte in der Raumgruppe $Pca2_1$ mit Direktmethoden (SOLV, System: SHELXTL). Alle weiteren Berechnungen wurden im Programmsystem E-XTL durchgeführt. Eine Verfeinerung mit anisotropen thermischen Parametern lieferte nach Ausschluß von drei mit Meßfehlern behafteten Reflexen die in Tab. 4.5 gelisteten Atomparameter.

Zwei unabhängige Moleküle SO_2ClF der asymmetrischen Einheit in allgemeinen Lagen (Abb. 4.3) sind ungefähr zentrosymmetrisch zueinander angeordnet mit dem Pseudo-

Tab. 4.4 SO_2ClF: Angaben zur Kristallographie, Diffraktometrie und Verfeinerung

Meßtemperatur	-150 °C
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	$Pca2_1$, 8
Gitterkonstanten	a = 1079.5(3) pm
	b = 762.3(2)
	c = 898.9(3)
Zellvolumen	$739.7 \cdot 10^6$ pm^3
Absorptionskoeff. μ(MoKα)	1.41 mm^{-1}
Dichte ber.	2.13 mg mm^{-3}
$2\theta_{max.}$	70°
c in Bewichtung	0.02
variierte Parameter	90
Reflexe: beob., ges.	1617, 1704
R-Werte: R, R'	0.025, 0.027
R_w, R_w'	0.040, 0.040
Restelektronendichte [10^{-6} e · pm^{-3}] min., max.	-0.5, 0.5

symmetriezentrum in x = 0.125, y = 0.254, z = 0.146. Damit ergibt sich eine azentrische Packung von ungefähr zentrosymmetrischen Molekülpaaren. Die maximale Eigensymmetrie m (C_s) sowie auch das Symmetriezentrum sind kristallographisch nicht von Bedeutung. Die Bindungslängen und Bindungswinkel der beiden Moleküle sind miteinander vergleichbar. Die maximalen Differenzen (neunfache Standardabweichung) weisen die Winkel O-S-O auf.

Die Strukturdaten aus Mikrowellenuntersuchung an gasförmigem SO_2ClF (Holt & Gerry, 1971), für deren Berechnungen Schätzwerte für den Abstand S-O und den Winkel

F-S-Cl zugrunde gelegt wurden, sind relativ ungenau und zeigen eine größere Bindungslänge S-F mit 155(2) pm und S-Cl mit 198.5(15) pm.

Tab. 4.5 SO_2ClF: Atomparameter

Atom	x	y	z	B_{eq}
Cl(1)	0.07411(4)	0.48657(6)	-0.05991(8)	2.30(1)
S(1)	0.19634(4)	0.51540(5)	0.1	1.53(1)
F(1)	0.2888(1)	0.3722(1)	0.0527(2)	2.36(2)
O(11)	0.2578(2)	0.6771(2)	0.0832(2)	2.74(3)
O(12)	0.1440(2)	0.4602(2)	0.2356(2)	2.42(3)
Cl(2)	0.17931(4)	0.00503(6)	0.34846(9)	2.41(1)
S(2)	0.05278(4)	-0.00530(5)	0.19169(5)	1.52(1)
F(2)	-0.0361(1)	0.1348(2)	0.2531(2)	2.53(2)
O(21)	-0.0101(2)	-0.1665(2)	0.1972(3)	2.73(3)
O(22)	0.1028(1)	0.0620(2)	0.0579(2)	2.44(3)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cl(1)	2.08(2)	2.95(2)	1.89(2)	0.03(1)	-0.62(2)	0.11(2)
S(1)	1.45(1)	1.68(1)	1.46(2)	-0.03(1)	-0.04(2)	0.08(2)
F(1)	1.88(3)	2.65(4)	2.55(5)	0.84(3)	0.16(3)	0.13(4)
O(11)	2.61(5)	2.11(4)	3.50(7)	-0.80(4)	-0.09(6)	0.00(5)
O(12)	2.54(5)	3.34(6)	1.38(4)	0.11(5)	0.43(4)	0.35(5)
Cl(2)	1.87(2)	3.29(2)	2.08(2)	0.26(1)	-0.50(2)	-0.21(1)
S(2)	1.43(1)	1.59(1)	1.53(2)	-0.13(1)	-0.01(2)	0.05(1)
F(2)	1.90(3)	2.37(4)	3.31(5)	0.70(3)	0.36(4)	0.08(4)
O(21)	2.76(5)	2.07(4)	3.36(6)	-1.00(4)	-0.11(6)	-0.06(5)
O(22)	2.78(5)	2.80(5)	1.74(5)	-0.27(4)	0.22(5)	0.36(4)

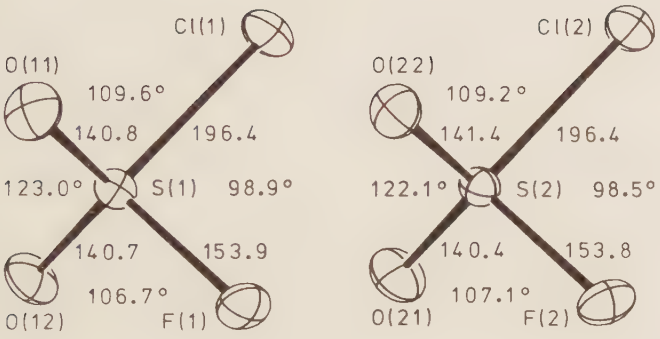

Abb. 4.3 SO_2ClF: Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle mit Bindungslängen [pm] und Bindungswinkeln.
Weitere Winkel:

O(11)-S(1)-F(1)	106.6°
O(12)-S(1)-Cl(1)	109.3
O(21)-S(2)-Cl(2)	110.2
O(22)-S(2)-F(2)	107.0

Standardabweichungen: 0.1-0.2 pm; 0.1°.

Abb. 4.4 zeigt die Molekülanordnung in der Elementarzelle. Die einzigen intermolekularen Abstände, die die Summe der van der Waals-Radien unterschreiten, sind Cl···O mit 301.5 pm und 304.4 pm (Pauling, 1973: Cl···O: 320 pm). Jedes Schwefelatom ist umgeben von vier anderen (S···S: 405.3, 434.0 und zweimal 464.1 pm). Vier weitere S···S-Abstände liegen dicht abgestuft zwischen 540 und 553 pm. Eine annähernd dichte Kugelpackung ist aus dieser Molekülanordnung nicht ablesbar.

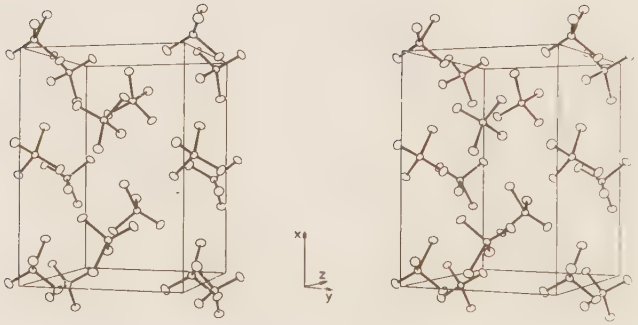

Abb. 4.4 SO_2ClF: Stereoskopische Darstellung der Molekülanordnung in der Elementarzelle.

4.3 Die Kristallstruktur von SO_2Cl_2

Destilliertes Sulfurylchlorid mit einem durch Differenzthermoanalyse neu ermittelten Schmelzpunkt von -56 °C (Handbook of Chemistry and Physics, 1981-1982: -54 °C) wurde im Kaltgasstrom auf dem Diffraktometer durch langsame Abkühlung aus der Schmelze einkristallin erhalten. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten bei -120 °C. Angaben zur Kristallographie, Diffraktometrie und Strukturverfeinerung sind Inhalt der Tab. 4.6.

Sulfurylchlorid kristallisiert orthorhombisch. Mit den Auslöschungsgesetzen

hkl: nur vorhanden für h+k, k+l = 2n
0kl: nur vorhanden für k+l = 4n
h0l: nur vorhanden für h+l = 4n

ist die Raumgruppe eindeutig zu Fdd2 bestimmt. Die Struk-

turlösung erfolgte mit Direktmethoden (Multan, System: E-XTL). Durch die modifizierte Fouriersynthese (E-map) konnte das Schwefelatom auf der zweizähligen Drehachse der Raumgruppe in 0, 0, z sowie das Chloratom in allgemeiner Lage lokalisiert werden. Eine mit diesen Atomen phasierte Fouriersynthese lieferte die Koordinaten des noch fehlenden Sauerstoffatoms. Vier mit Meßfehlern behaftete Reflexe wurden von den Berechnungen ausgeschlossen. Die Atomparameter aus der abschließenden Verfeinerung mit anisotropen thermischen Parametern sind in Tab. 4.7 gelistet.

Tab. 4.6 SO_2Cl_2: Angaben zur Kristallographie, Diffraktometrie und Verfeinerung

Meßtemperatur	-120 °C
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	F d d 2, 8
Gitterkonstanten	a = 1542.5(5) pm
	b = 1033.6(3)
	c = 542.2(2)
Zellvolumen	$864.4 \cdot 10^6$ pm^3
Absorptionskoeff. μ(MoKα)	1.78 mm^{-1}
Dichte ber.	2.07 mg mm^{-3}
$2\theta_{max.}$	70°
c in Bewichtung	0.02
variierte Parameter	23
Reflexe: beob., ges.	510, 513
R-Werte: R, R'	0.025, 0.025
R_w, R_w'	0.044, 0.044
Restelektronendichte [10^{-6} e · pm^{-3}] min., max.	-0.4, 0.3

Tab. 4.7 SO_2Cl_2: Atomparameter

Atom	x	y	z	B_{eq}
Cl	0.04546(3)	0.13224(5)	-0.23036(13)	3.50(1)
S	0.0	0.0	0.0	2.22(1)
O	0.0715(2)	-0.0551(2)	0.1261(6)	5.46(6)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cl	3.79(2)	3.11(2)	3.59(2)	-0.88(1)	0.42(2)	1.08(2)
S	3.08(2)	1.79(2)	1.78(2)	-0.18(1)	0.0	0.0
O	6.66(9)	3.79(6)	5.92(13)	-0.47(7)	-4.16(10)	1.34(8)

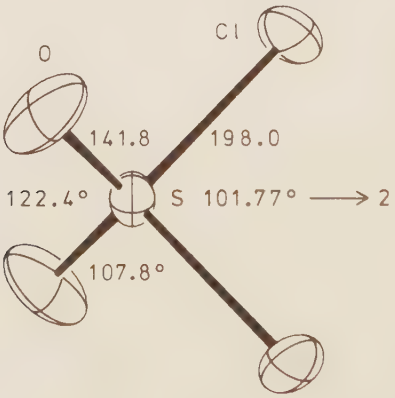

Abb. 4.5 SO_2Cl_2: Das Molekül mit der kristallographischen Symmetrie 2 (C_2), Bindungslängen [pm] und Bindungswinkeln.
Weitere Winkel O-S-Cl: 107.6°.
Standardabweichungen: 0.1-0.3 pm; 0.02-0.2°.

In Abb. 4.5 ist ein Molekül SO_2Cl_2 auf der zweizähligen Drehachse mit Bindungslängen und Bindungswinkeln dargestellt. Von der maximalen Eigensymmetrie mm2 (C_{2v}) wird im Kristallverband kein Gebrauch gemacht. Dieser Befund bestätigt nicht die Ergebnisse aus spektroskopischen Untersuchungen an fester Phase (Tremblay, Nolin & Savoie, 1973), in denen für kristallines Sulfurylchlorid zwar eine azentrische Raumgruppe, aber mit Molekülen SO_2Cl_2 in allgemeinen Lagen (C_1) angenommen wird.

Die Moleküldaten von Hargittai & Hargittai (1981) aus Elektronenbeugungsmessung an gasförmigem Sulfurylchlorid werden in Tab. 4.8 denen aus der Kristallstrukturanalyse gegenübergestellt. Während eine gute Übereinstimmung für die Bindungslänge S-O und den Winkel O-S-Cl vorliegt, erscheint der S-Cl-Abstand im kristallinen SO_2Cl_2 bei gleichzeitiger Aufweitung des Winkels Cl-S-Cl deutlich verkürzt und der Winkel O-S-O verkleinert.

Tab. 4.8 SO_2Cl_2: Moleküldaten aus Elektronenbeugungsmessung (EB) und Werte aus der Kristallstrukturanalyse

	a (EB)	b
S-O [pm]	141.8(3)	141.8(3)
S-Cl	201.2(4)	198.0(1)
O-S-O [°]	123.5(2)	122.4(2)
O-S-Cl	108.0(1)	107.7*
Cl-S-Cl	100.3(2)	101.77(2)

a Hargittai & Hargittai (1981); b diese Arbeit;
* gemittelter Wert

In Abb. 4.6 ist die Molekülanordnung in der Elementarzelle dargestellt. Die einzigen intermolekularen Kontakte, die die Summe der van der Waals-Radien unterschreiten, sind Abstände Cl···O mit 303.0 pm (Pauling, 1973: Cl···O: 320 pm). Bei gesonderter Betrachtung der Schwefelatome zeigt sich, daß jedes von vier weiteren mit einem Abstand von 483.6 pm umgeben ist. Der Aufbau einer in etwa dichten Kugelpackung ist aus dieser Anordnung der Moleküle nicht zu erkennen.

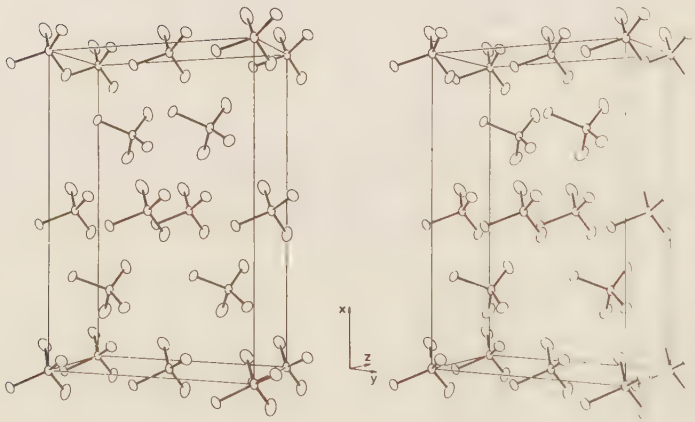

Abb. 4.6 SO_2Cl_2: Stereoskopische Darstellung der Molekülanordnung in der Elementarzelle.

4.4 Vergleichende Betrachtungen

Von den bislang beschriebenen Sulfurylhalogeniden SO_2F_2, SO_2ClF, SO_2Cl_2 und SO_2BrF sind nun bis auf das letztgenannte SO_2BrF alle durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Einen Überblick gibt Tab. 4.9, in der vergleichend kristallographische Daten und Moleküldaten gelistet sind. Für das gemischte Halogenid SO_2ClF mit zwei Molekülen pro asymmetrischer Einheit sind die Bindungslängen und Bindungswinkel gemittelt.

Tab. 4.9 Sulfurylhalogenide: Zusammenstellung strukturanalysierter Verbindungen dieser Arbeit

	SO_2F_2	SO_2ClF	SO_2Cl_2
Schmelzpunkt [°C]	-138.8	-125	-56
Meßtemperatur [°C]	-147	-150	-120
Kristallsystem	tetragonal	orthorhomb.	orthorhomb.
Raumgruppe, Z	$P4_12_12$, 4	$Pca2_1$, 8	$Fdd2$, 8
a [pm]	517.6(1)	1079.5(3)	1542.5(5)
b		762.3(2)	1033.6(3)
c	1168.5(3)	898.9(3)	542.2(2)
S-O [pm]	138.6	140.8	141.8
S-Cl		196.4	198.0
S-F	151.4	153.9	
O-S-O [°]	124.6	122.6	122.4
X-S-X	98.6	98.7	101.77

Die Beeinflussung der S-O-Bindungslänge durch den Halogensubstituenten ist in der Reihe der Sulfurylhalogenide ebenso zu beobachten wie bei den Thionylhalogeniden.

Mit fallender Elektronegativitätssumme der Substituenten ergibt sich eine Verlängerung des S-O-Bindungsabstands als Folge einer verminderten effektiven Elektronegativität des Schwefelatoms (Gillespie & Robinson, 1963; Paetzold, 1964). Unter Einbeziehung der Thionylhalogenide vergrößert sich der S-O-Abstand in dieser Reihenfolge:
$SO_2F_2 < SO_2ClF < SO_2Cl_2$, $SOF_2 < SOCl_2 < SOBr_2$
Im Vergleich einerseits zu SO_2F_2 und andererseits zu SO_2Cl_2 erscheint im Molekül SO_2ClF der S-F-Abstand verlängert und der S-Cl-Abstand verkürzt.

Eine annähernd dichte Kugelpackung der Moleküle, wie eingangs für diese Substanzklasse vermutet, ist bei den Sulfurylhalogeniden nicht zu erkennen.

5. Schwefelsäurehydrate

Kristalline Hydrate $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ (n = 1, 2, 3, 4, 6.5 oder 6, 8), intermediäre feste Verbindungen des Systems Schwefelsäure-Wasser, wurden von mehreren Autoren beschrieben, jedoch mit zum Teil recht widersprüchlichen Aussagen vor allem zur Zusammensetzung und Stabilität der wasserreichen Phasen (Hülsmann & Biltz, 1934; Gable, Betz & Maron, 1950; Rubin & Giauque, 1952; Kunzler & Giauque, 1952; Hornung & Giauque, 1955; Vuillard, 1954, 1957; Hornung, Brackett & Giauque, 1956; Giauque, Hornung, Kunzler & Rubin, 1960; Yaroslavtsev, Chuvaev, Prozorovskaya & Baskin, 1983).

Durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen wurden bisher die folgenden kongruent schmelzenden Hydrate charakterisiert:

- das Monohydrat $H_3O^+HSO_4^-$ (Taesler & Olovsson, 1968)
- das Dihydrat $(H_3O^+)_2SO_4^{2-}$ (Taesler & Olovsson, 1969)
- das Tetrahydrat und die perdeuterierte Verbindung $(H_5O_2^+)_2$ bzw. $(D_5O_2^+)_2SO_4^{2-}$ (Kjällman & Olovsson, 1972).

Mit steigendem Wassergehalt der Verbindungen ist in den Kristallstrukturen nicht nur die sukzessive Deprotonierung des Säuremoleküls, sondern auch eine Tendenz zur Ausbildung komplexer kationischer Wasserspezies zu beobachten. Die noch nicht aufgeklärten Kristallstrukturen des Trihydrats, des 6.5-Hydrats und des Oktahydrats waren unter diesem Aspekt von besonderem Interesse. Erneute Untersuchungen mit Differenzthermoanalyse und Röntgenpulvermethoden sollten zunächst geeignete Bedingungen für die Einkristallzucht dieser Hydrate liefern.

5.1 Das System Schwefelsäure-Wasser

Die Ergebnisse der differenzthermoanalytischen Untersuchungen im Konzentrationsbereich 80-100 Mol-% Wasser (Abb. 5.1) bestätigen die Aussagen von Hornung et al. (1956) und von Giauque et al. (1960). Zudem wurde die Existenz eines metastabilen Hydrats mit mehr als 6.5 Mol-% Wasser (Oktahydrat) durch in Aufheizung exotherme Effekte angezeigt.

In Röntgenpulveraufnahmen mittels Guinier-Simon-Technik konnten im Bereich 80-100 Mol-% Wasser, außer den bekannten Beugungsdiagrammen des Tetrahydrats und von Eis, drei weitere Linienmuster beobachtet werden. Diese wurden aufgrund ihres Auftretens in bestimmten Konzentrations- und Temperaturbereichen dem 6.5-Hydrat, dem metastabilen Oktahydrat sowie einer weiteren metastabilen Form des 6.5-Hydrats zugeordnet. Die Röntgenpulveruntersuchungen zeigten auch, daß durch starke Unterkühlung von Mischungen mit etwa 90 Mol-% Wasser das Oktahydrat direkt aus der Schmelze erhalten werden kann. Proben mit 87 Mol-% Wasser erwiesen sich als geeignet für die Kristallisation des 6.5-Hydrats. Die Strukturanalysen dieser beiden Hydratphasen werden im folgenden beschrieben. Alle Versuche zur Einkristallzucht der vermuteten metastabilen Form des 6.5-Hydrats scheiterten.

Ein Trihydrat konnte weder mit Differenzthermoanalyse noch mit Röntgenpulvermethoden nachgewiesen werden. Sämtliche Experimente an Proben mit 70-80 Mol-% Wasser bestätigen die von Hülsmann und Biltz (1934) beschriebene Eutektikale $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ - $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ bei -47 °C, die von den anderen genannten Autoren ebenso gefunden, aber als metastabil bezeichnet wurde. Metastabile Zustände können durch die in dieser Arbeit verwendeten kleineren Probemengen (0.4-0.6 g für die DTA (Vuillard, 1954: 10 g) und wesentlich weniger in den Röntgenkapillaren) begünstigt sein.

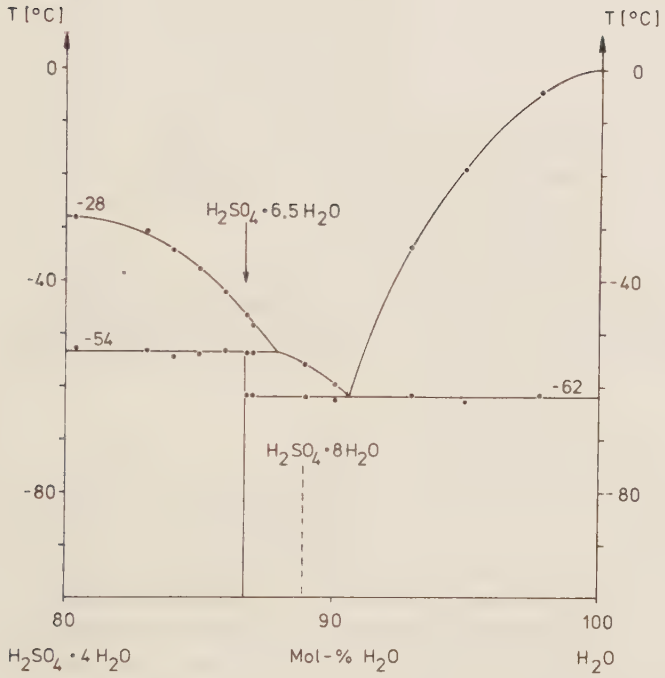

Abb. 5.1 Das Schmelzdiagramm des Systems Schwefelsäure-Wasser im Bereich 80-100 Mol-% Wasser.

In der Hoffnung, im deuterierten System günstigere Kristallisationsbedingungen für das Trihydrat vorzufinden, wurden Röntgenpulveruntersuchungen an Mischungen D_2SO_4-D_2O durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß nicht

nur eine Isotypiebeziehung zwischen dem Tetrahydrat und seiner perdeuterierten Phase besteht, sondern daß auch ein stabiles sowie ein metastabiles $D_2SO_4 \cdot 6.5 D_2O$ und ein $D_2SO_4 \cdot 8 D_2O$ isotyp zu den entsprechenden nicht deuterierten Hydratphasen sind. Bei 75 Mol-% D_2O, der Zusammensetzung des $D_2SO_4 \cdot 3 D_2O$, wurde das Beugungsdiagramm einer bislang unbekannten Phase erhalten. Da eine Kristallzucht dieser im Bereich 72-76 Mol-% D_2O ohne Erfolg blieb, kann zu ihrer Zusammensetzung noch keine definitive Aussage getroffen werden.

Im Anhang sind die aus Guinier-Simon-Untersuchungen ermittelten Röntgenpulverdaten von Phasen gelistet, die nicht isotyp zu bereits strukturanalysierten Verbindungen sind und deren Einkristallstrukturanalysen noch ausstehen.

5.2 Die Kristallstruktur von $H_2SO_4 \cdot 6.5 H_2O$

Ein Einkristall wurde aus einer Probe mit einem Gehalt von 87 Mol-% Wasser, die zur Beschleunigung der Kristallisation Spuren von Bariumsulfat enthielt, durch ein Miniatur-Zonenschmelzen mittels fokussierter Wärmestrahlung bei -84 °C erhalten und auch bei dieser Temperatur vermessen. Die kristallographischen Daten sowie Angaben zur Diffraktometrie und Verfeinerung sind Tab. 5.1 zu entnehmen.

$H_2SO_4 \cdot 6.5 H_2O$ kristallisiert monoklin. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte in der Raumgruppe C m mit Direktmethoden (SOLV, System: SHELXTL). Die weiteren Berechnungen wurden im Programmsystem E-XTL durchgeführt. Nach anisotroper Behandlung der Nichtwasserstoffatome konnten alle 16 Wasserstoffatome aus einer Differenz-Fouriersynthese mit eingeschränktem $\lambda^{-1}\sin\theta$-Bereich lokalisiert und mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen werden. Drei Reflexe, deren

Werte durch Extinktion verfälscht waren, wurden bei den Berechnungen nicht berücksichtigt. Die abschließende Verfeinerung lieferte die in Tab. 5.1 angegebenen R-Werte und die in Tab. 5.2 gelisteten Atomparameter.

Tab. 5.1 $H_2SO_4 \cdot 6.5 H_2O$: Angaben zur Kristallographie, Diffraktometrie und Verfeinerung

Meßtemperatur	-84 °C
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Z	Cm, 4
Gitterkonstanten	a = 628.7(1) pm
	b = 2687.6(5)
	c = 593.6(1)
	ß = 112.26(1)°
Zellvolumen	$928.3 \cdot 10^6$ pm^3
Absorptionskoeff. μ(MoKα)	0.38 mm^{-1}
Dichte ber.	1.54 mg mm^{-3}
$2\theta_{max.}$	60°
c in Bewichtung	0.02
variierte Parameter	169
Reflexe: beob., ges.	1381, 1392
R-Werte: R, R'	0.018, 0.019
R_w, R_w'	0.025, 0.025
Restelektronendichte [10^{-6} e · pm^{-3}] min., max.	-0.3, 0.3

Eine Formeleinheit $H_2SO_4 \cdot 6.5 H_2O$ bildet die asymmetrische Einheit. Die Atome des Anions, eines $H_5O_2^+$-Ions und eines neutralen Wassermoleküls besetzen allgemeine Lagen. Zwei unabhängige $H_7O_3^+$-Ionen und ein

Tab. 5.2 $H_2SO_4 \cdot 6.5 H_2O$: Atomparameter

Atom	x	y	z	B_{eq}/B
S	0.25	0.37102(1)	0.0	1.11(1)
O(1)	0.1307(2)	0.41936(3)	-0.0885(2)	1.57(2)
O(2)	0.1955(1)	0.33761(3)	-0.2141(2)	1.60(2)
O(3)	0.4997(2)	0.37965(4)	0.1103(2)	1.92(2)
O(4)	0.1665(2)	0.34895(3)	0.1778(2)	2.03(2)
O(W1)	0.0185(2)	0.21805(3)	-0.2566(2)	1.93(2)
O(W2)	0.2574(2)	0.24942(3)	0.1477(2)	1.70(2)
O(W3)	0.2467(2)	0.18307(3)	0.4860(2)	1.61(2)
O(W4)	0.3199(3)	0.0	0.2081(3)	2.28(3)
O(W5)	0.5240(3)	0.07605(4)	0.4078(2)	2.81(3)
O(W6)	-0.1200(2)	0.0	0.1500(2)	1.77(3)
O(W7)	-0.0289(3)	0.0	0.6245(3)	2.24(3)
O(W8)	0.1609(2)	0.08076(4)	0.7841(2)	2.03(2)
H(11)	-0.081(6)	0.2002(10)	-0.258(5)	4.2(6)
H(12)	0.110(7)	0.2249(13)	-0.099(8)	5.6(8)
H(13)	0.089(5)	0.2072(9)	-0.348(5)	3.1(5)
H(21)	0.226(4)	0.2749(9)	0.173(4)	1.9(3)
H(22)	0.258(4)	0.2336(10)	0.251(5)	2.7(4)
H(31)	0.369(4)	0.1717(8)	0.563(4)	2.2(4)
H(32)	0.199(6)	0.1562(13)	0.418(7)	4.9(7)
H(41)	0.387(5)	0.0272(10)	0.278(5)	3.4(5)
H(42)	0.185(9)	0.0	0.210(8)	4.0(8)
H(51)	0.570(6)	0.0751(12)	0.551(7)	4.5(7)
H(52)	0.568(5)	0.0960(10)	0.350(5)	2.8(4)
H(6)	-0.195(5)	0.0230(9)	0.080(4)	2.9(4)
H(71)	-0.041(7)	0.0	0.490(8)	3.6(7)
H(72)	0.034(5)	0.0299(10)	0.690(5)	3.2(5)
H(81)	0.306(6)	0.0786(11)	0.822(6)	3.8(6)
H(82)	0.123(5)	0.0929(10)	0.896(5)	3.1(5)

Tab. 5.2 Fortsetzung

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S	1.15(1)	0.98(1)	1.10(1)	0.01(1)	0.32(1)	0.11(1)
O(1)	1.61(3)	1.08(2)	1.75(3)	0.20(2)	0.34(2)	0.16(2)
O(2)	1.55(3)	1.58(3)	1.49(3)	0.14(2)	0.36(2)	-0.29(2)
O(3)	1.18(3)	2.27(3)	1.73(3)	-0.09(3)	-0.09(2)	0.40(3)
O(4)	3.07(4)	1.48(3)	2.11(3)	-0.09(3)	1.63(3)	0.22(2)
O(W1)	1.94(3)	1.89(3)	1.98(3)	-0.30(3)	0.77(3)	0.22(3)
O(W2)	1.82(3)	1.43(3)	1.88(3)	-0.03(2)	0.76(2)	0.27(2)
O(W3)	1.49(3)	1.41(2)	1.52(3)	-0.17(2)	0.11(2)	-0.14(2)
O(W4)	2.45(5)	1.96(5)	1.97(5)	0.0	0.30(4)	0.0
O(W5)	4.38(6)	2.37(4)	1.40(3)	-1.64(4)	0.77(3)	-0.24(3)
O(W6)	2.04(4)	0.94(4)	1.70(4)	0.0	0.00(3)	0.0
O(W7)	2.28(5)	2.19(5)	1.82(5)	0.0	0.31(4)	0.0
O(W8)	1.73(3)	2.12(3)	2.16(3)	-0.03(2)	0.65(3)	-0.25(3)

neutrales Wassermolekül befinden sich jeweils mit ihrem zentralen Atom auf den Spiegelebenen der Raumgruppe. Damit erweist sich dieses Hydrat als ein Oxoniumsalzhydrat der Struktur $(H_5O_2)(H_7O_3)SO_4 \cdot 1.5\,H_2O$.

In Übereinstimmung mit den gefundenen Lagen der Wasserstoffatome zeigt sich die Deprotonierung der Säuremoleküle in der Kürze aller S-O-Bindungen von 147.0 bis 149.3 pm (Taesler & Olovsson, 1968: S-O in S-OH: 156.0 pm). Die S-O-Bindungslänge im einzelnen ist auch abhängig von der Anzahl und Stärke (Kürze) der Wasserstoffbrücken, in denen das Sauerstoffatom als Protonakzeptor fungiert. Das Atom O(1) mit dem längsten S-O-Abstand von 149.3 pm ist Akzeptor in drei Brücken O···H-O, während alle übrigen

Anionensauerstoffatome nur jeweils zwei Wasserstoffatome akzeptieren. Dabei werden zum Atom O(2) (S-O: 148.6 pm) die stärksten (kürzesten) und zum Atom O(4) (S-O: 147.0 pm) die längsten Wasserstoffbrücken gebildet.

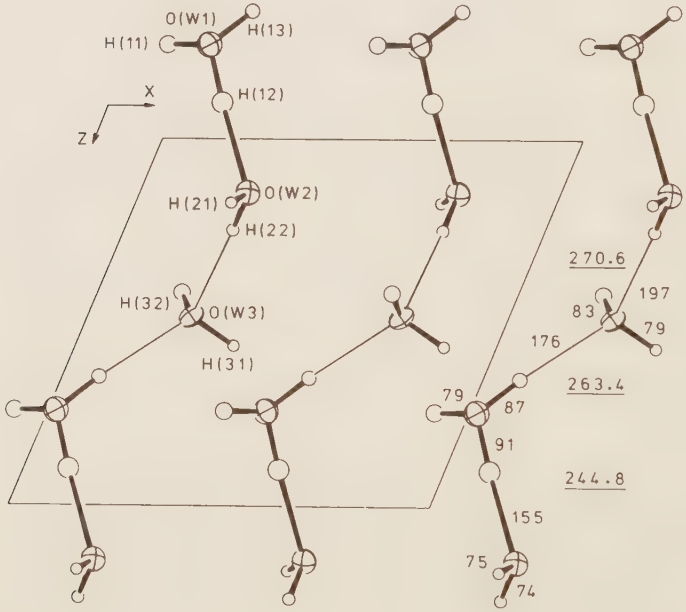

Abb. 5.2 $H_2SO_4 \cdot 6.5\,H_2O$: Unendliche Ketten von abwechselnd $H_5O_2^+$-Ionen und H_2O-Molekülen in allgemeinen Lagen.
Interatomare Abstände [pm] in den Wasserstoffbrücken, für O····O unterstrichen. Standardabweichungen ohne (mit) Beteiligung von Wasserstoffatomen: 0.1-0.2 pm (2-4 pm).

Die Säureprotonen führen in der Wasserstruktur zur Ausbildung der kationischen Spezies $H_5O_2^+$ und $H_7O_3^+$. Abb. 5.2 zeigt unendliche Ketten von abwechselnd $H_5O_2^+$-Ionen (O(W1) und O(W2)) und Wassermolekülen (O(W3)). Im unsymmetrischen $H_5O_2^+$-Ion ist die positive Ladung bzw. das Überschußproton mehr an O(W1) lokalisiert. Demzufolge sind die Wasserstoffbrücken O····O ausgehend von O(W1) zum neutralen Wassermolekül und zum Anion mit 263.4 und 261.0 pm erwartungsgemäß kurz. Von einer Beschreibung als hydratisiertes Oxoniumion $H_3O^+ \cdot H_2O$ wird abgesehen,

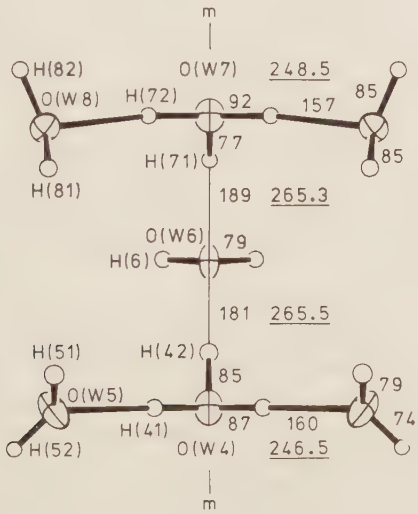

Abb. 5.3 $H_2SO_4 \cdot 6.5\,H_2O$: Gruppe von zwei $H_7O_3^+$-Ionen und einem neutralen Wassermolekül auf einer Spiegelebene.
Interatomare Abstände [pm] in den Wasserstoffbrücken, für O····O unterstrichen. Standardabweichungen ohne (mit) Beteiligung von Wasserstoffatomen: 0.1-0.2 pm (3-6 pm).

da beide Wassermoleküle, O(W1) und O(W2), zu Anionen und neutralen Wassermolekülen nur als Protondonoren und nicht als Protonakzeptoren auftreten. Ähnliche Verhältnisse findet man bei unsymmetrischen $H_5O_2^+$-Ionen in den Hydratstrukturen von $H_2SiF_6 \cdot nH_2O$ (n = 4, 6, 9.5), $H_2TiF_6 \cdot 6H_2O$ (Mootz & Oellers, 1982; Oellers & Mootz, 1985, 1986), $HSbCl_6 \cdot 4.5H_2O$ (Henke, 1985) und vielen weiteren, die einer Zusammenstellung von Taesler (1981) zu entnehmen sind. O(W3), als neutrales Wassermolekül, besitzt die übliche tetraedrische Geometrie mit zweifacher Protondonor- und zweifacher Protonakzeptorfunktion.

Weitere Elemente der Hydratstruktur sind Gruppen von je zwei $H_7O_3^+$-Ionen und einem neutralen Wassermolekül auf Spiegelebenen. Abb. 5.3 zeigt eine solche Gruppe mit O(W4) und O(W7) als Zentren der Kationen, die jeweils zwei kurze Wasserstoffbrücken O-H···O zu deren Enden O(W5) und O(W8) und jeweils eine längere zum neutralen Wassermolekül O(W6) ausbilden. Alle in den Abb. 5.2 und 5.3 nicht dargestellten Wasserstoffbrücken führen zu Sauerstoffatomen der Anionen mit deutlich längeren O····O-Abständen (Tab. 5.4).

In Tab. 5.3 sind die bisher in Kristallstrukturen als $H_7O_3^+$-Ionen beschriebenen Konfigurationen zusammengestellt und nach folgenden Kriterien bewertet:

1. Die beiden inneren Wasserstoffbrücken der betreffenden Konfiguration besitzen O····O-Abstände, deren mittlerer Wert höchstens 250 pm beträgt.
2. Die vom zentralen Sauerstoffatom donierte äußere Wasserstoffbrücke ist mit einem Sauerstoffatom als Protonakzeptor (O····O) etwa 265 pm lang.
3. Die von den terminalen Sauerstoffatomen donierten äußeren Wasserstoffbrücken (O····O) sind mindestens 20 pm länger als die inneren.
4. Es werden keine äußeren Wasserstoffbrücken akzeptiert, bedingt durch die positive Ladung der Konfiguration.

Tab. 5.3 Kristallstrukturen mit $H_7O_3^+$-Ionen und deren Bewertung.
Zu den erfüllten Kriterien s. Text. Ein Minuszeichen an zweiter Stelle: Protonakzeptor ist kein Sauerstoffatom. Ziffern in Klammern: Kriterium ist noch in etwa erfüllt.

Verbindung	Erfüllte Kriterien	Literatur
$HBr \cdot 4H_2O$ ·	1 - 3 4	a
$C_6H_3(COOH)(OH)SO_3H \cdot 3H_2O$	1 2 3 4	b
$C_6H_3Br_2SO_3H \cdot 3H_2O$	1 3 4	c
$C_6H_3Cl_2SO_3H \cdot 3H_2O$	1 (2) 3 4	d
$HClO_4 \cdot 3H_2O$	3	e
$HNO_3 \cdot 3H_2O$	2 3	f
$C_6H_3(COOD)(OD)SO_3D \cdot 3D_2O$	1 2 3 4	g
$[(C_2H_5)_4N]_2H_2[Ru_3Cl_{12}] \cdot 6H_2O$	(1) ? ? ?	h
$H_2TeI_6 \cdot 8H_2O$	1 - ?	i
$CH_3C_6H_2(COOH)(OH)SO_3H \cdot 4H_2O$	1 2 3 4	j
$H_2SiF_6 \cdot 9.5H_2O$	(1) 2 3 4	k
$H_2SO_4 \cdot 6.5H_2O$	1 2 3 4 2x	l

a Lundgren & Olovsson (1968); b Mootz & Fayos (1970), Williams, Peterson & Levy (1972); c Lundgren (1972a), Lundgren (1979); d Lundgren & Lundin (1972), Roziere & Williams (1978); e Almlöf (1972); f Taesler, Delaplane & Olovsson (1975); g Attig & Mootz (1977); h Bino & Cotton (1980); i Katryniok, Kniep & Mootz (1980); j Gustafsson (1985), Vyas, Sakore & Biswas (1978); k Oellers & Mootz (1985); l diese Arbeit

Als $H_7O_3^+$-Ionen sollten nur solche Konfigurationen bezeichnet werden, die die Kriterien 1 bis 3 wenigstens in etwa und das Kriterium 4 streng erfüllen. Nur dadurch ist eine sichere Abgrenzung dieser Kationen von weiteren neutralen Wassermolekülen und von Konfigurationen $H_5O_2^+ \cdot H_2O$ bzw. $H_3O^+ \cdot 2H_2O$ möglich. Beide $H_7O_3^+$-Ionen in dieser Kristallstruktur entsprechen den gestellten Forderungen in allen Punkten.

Die Verknüpfung der kationischen und neutralen Wasserspezies durch Wasserstoffbrücken führt unter Einbeziehung der Anionen zu einem dreidimensionalen Bauzusammenhang (Abb. 5.4).

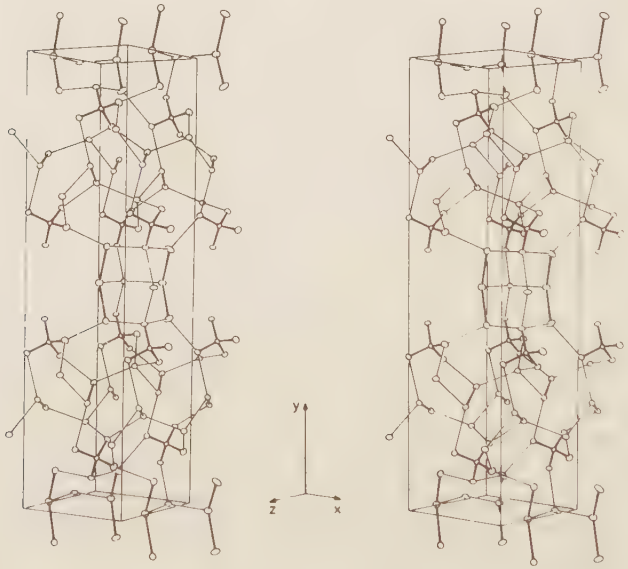

Abb. 5.4 $H_2SO_4 \cdot 6.5H_2O$: Größerer Ausschnitt aus der Kristallstruktur in stereoskopischer Darstellung mit Elementarzelle.

Tab. 5.4 $H_2SO_4 \cdot 6.5 H_2O$: Interatomare Abstände und Winkel
Angaben in Ergänzung zu den Abbildungen

S-O(1)	149.3(1) pm	O(1)-S-O(2)	107.63(5)°
S-O(2)	148.6(1)	O(1)-S-O(3)	109.18(5)
S-O(3)	147.3(1)	O(1)-S-O(4)	109.58(5)
S-O(4)	147.0(1)	O(2)-S-O(3)	109.68(5)
		O(2)-S-O(4)	109.93(5)
		O(3)-S-O(4)	110.79(6)

H(51^a)···O(1)···H(6^b)	109(1)°	S-O(2)···H(31^a)	119(1)°
H(51^a)···O(1)···H(81^a)	87(1)	H(32^b)···O(3)···H(82^c)	122(1)
H(6^b)···O(1)···H(81^a)	117(1)	S-O(3)···H(32^b)	121(1)
S-O(1)···H(51^a)	108(1)	S-O(3)···H(82^c)	114(1)
S-O(1)···H(6^b)	114(1)	H(21)···O(4)···H(52^d)	145(1)
S-O(1)···H(81^a)	118(1)	S-O(4)···H(21)	106(1)
H(11^b)···O(2)···H(31^a)	119(1)	S-O(4)···H(52^d)	109(1)
S-O(2)···H(11^b)	121(1)		

H(11)-O(W1)-H(12)	109(4)°	H(41)-O(W4)-H(42)	107(3)°
H(11)-O(W1)-H(13)	112(3)	H(51)-O(W5)-H(52)	118(3)
H(12)-O(W1)-H(13)	116(3)	H(51)-O(W5)···H(41)	114(3)
H(21)-O(W2)-H(22)	106(3)	H(52)-O(W5)···H(41)	127(2)
H(21)-O(W2)···H(12)	118(2)	H(6)-O(W6)-H(6^f)	102(3)
H(22)-O(W2)···H(12)	110(3)	H(6)-O(W6)···H(42)	119(2)
H(31)-O(W3)-H(32)	92(3)	H(6)-O(W6)···H(71)	115(2)
H(31)-O(W3)···H(13^e)	116(2)	H(42)···O(W6)···H(71)	88(2)
H(31)-O(W3)···H(22)	113(2)	H(71)-O(W7)-H(72)	107(3)
H(32)-O(W3)···H(13^e)	115(3)	H(72)-O(W7)-H(72^f)	123(3)
H(32)-O(W3)···H(22)	111(3)	H(81)-O(W8)-H(82)	114(3)
H(13^e)···O(W3)···H(22)	109(1)	H(81)-O(W8)···H(72)	112(3)
H(41)-O(W4)-H(41^f)	115(3)	H(82)-O(W8)···H(72)	111(2)

Tab. 5.4 Fortsetzung

O-H···O	O····O	H···O	O-H···O
O(W1)-H(11)···O(2^{d})	261.0(1) pm	183(4) pm	171(3)°
O(W1)-H(12)···O(W2)			166(4)
O(W1)-H(13)···O(W3^{g})			176(3)
O(W2)-H(21)···O(4)	275.5(1)	203(2)	166(2)
O(W2)-H(22)···O(W3)			171(3)
O(W3)-H(31)···O(2^{h})	276.3(1)	199(3)	164(2)
O(W3)-H(32)···O(3^{d})	275.7(1)	202(4)	148(4)
O(W4)-H(41)···O(W5)			176(3)
O(W4)-H(42)···O(W6)			169(4)
O(W5)-H(51)···O(1^{h})	280.9(2)	203(4)	169(4)
O(W5)-H(52)···O(4^{b})	276.7(2)	202(3)	176(3)
O(W6)-H(6)···O(1^{d})	273.4(1)	194(2)	178(3)
O(W7)-H(71)···O(W6)			171(4)
O(W7)-H(72)···O(W8)			173(3)
O(W8)-H(81)···O(1^{h})	275.8(2)	191(4)	174(3)
O(W8)-H(82)···O(3^{i})	271.9(2)	187(3)	173(3)

O(W2)····O(W1)····O(W3^{g})	115.13(5)°	Symmetrieoperationen
O(W2)····O(W1)····O(2^{d})	108.26(5)	a = -0.5+x, 0.5-y, -1+z
O(W3)····O(W1)····O(2^{d})	117.80(5)	b = 0.5+x, 0.5-y, z
O(W1)····O(W2)····O(W3)	108.79(5)	c = 0.5+x, 0.5-y, -1+z
O(W1)····O(W2)····O(4)	109.43(5)	d = -0.5+x, 0.5-y, z
O(W3)····O(W2)····O(4)	121.85(5)	e = x, y, 1+z
O(W5)····O(W4)····O(W5^{f})	112.02(7)	f = x, -y, z
O(W5)····O(W4)····O(W6)	112.92(7)	g = x, y, -1+z
O(W8)····O(W7)····O(W8^{f})	121.71(6)	h = 0.5+x, 0.5-y, 1+z
O(W8)····O(W7)····O(W6)	106.52(6)	i = -0.5+x, 0.5-y, 1+z

5.3 Die Kristallstruktur von $H_2SO_4 \cdot 8H_2O$

Ein Einkristall wurde aus einer Probe mit einem Gehalt von 90 Mol-% Wasser, die Spuren von Bariumsulfat enthielt, durch Miniatur-Zonenschmelzen mittels fokussierter Wärmestrahlung erhalten und bei -110 °C vermessen. Die kristallographischen Daten, Angaben zur Diffraktometrie und Verfeinerung sind in Tab. 5.5 aufgeführt.

Tab. 5.5 $H_2SO_4 \cdot 8H_2O$: Angaben zur Kristallographie, Diffraktometrie und Verfeinerung

Meßtemperatur	-110 °C
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe, Z	$I\bar{4}2d$, 4
Gitterkonstanten	a = 746.7(4) pm
	c = 2144.5(11)
Zellvolumen	$1195.7 \cdot 10^6$ pm^3
Absorptionskoeff. μ(MoKα)	0.31 mm^{-1}
Dichte ber.	1.35 mg mm^{-3}
$2\Theta_{max.}$	70°
c in Bewichtung	0.02
variierte Parameter	54
Reflexe: beob., ges.	709, 752
R-Werte: R, R'	0.022, 0.025
R_w, R_w'	0.031, 0.031
Restelektronendichte [10^{-6} e · pm^{-3}] min., max.	-0.2, 0.2

Das Oktahydrat kristallisiert tetragonal. Mit der Lauegruppe 4/mmm und den Auslöschungsgesetzen
hkl: nur vorhanden für h+k+l = 2n

Tab. 5.6 $H_2SO_4 \cdot 8H_2O$: Atomparameter

Atom	x	y	z	B_{eq}/B
S	0.0	0.0	0.0	1.54(1)
O	0.13455(13)	0.09203(11)	0.03903(4)	2.27(2)
O(W1)	0.32726(12)	0.56609(13)	0.11751(4)	2.02(2)
O(W2)	0.15327(14)	0.44207(13)	0.01862(4)	2.24(2)
H(11)	0.432(4)	0.513(10)	0.119(2)	3.6(9)
H(12)	0.327(8)	0.668(8)	0.122(3)	5.8(14)
H(13)	0.267(3)	0.522(4)	0.144(1)	4.8(6)
H(21)	0.212(3)	0.484(3)	0.051(1)	3.2(4)
H(22)	0.069(4)	0.506(9)	0.024(2)	2.9(7)
H(23)	0.146(4)	0.338(4)	0.025(2)	4.8(6)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S	1.42(1)	$= B_{11}$	1.78(1)	0.0	0.0	0.0
O	2.53(3)	1.65(2)	2.63(3)	0.20(2)	-0.95(3)	-0.34(2)
O(W1)	2.02(3)	1.93(3)	2.12(3)	-0.09(2)	0.13(2)	-0.05(2)
O(W2)	2.44(3)	1.85(3)	2.41(3)	-0.08(2)	-0.15(2)	-0.30(2)

hhl: nur vorhanden für 2h+l = 4n

ergaben sich als mögliche Raumgruppen $I\bar{4}2d$ und $I4_1md$. Die Strukturlösung erfolgte in der Raumgruppe $I\bar{4}2d$ durch Phasierung einer Fouriersynthese der Elektronendichte mit dem Schwefelatom in $\bar{4}$-Position (Punktlage 4a: x, y, z = 0). Dies führte zur Lokalisierung aller Nichtwasserstoffatome. Nach deren anisotroper Verfeinerung lieferte eine Differenz-Fouriersynthese die Lagen sämtlicher Wasserstoffatome, die mit isotropen thermischen Parametern in die Verfeinerung einbezogen wurden. Ein fehlerhaft gemessener Reflex wurde aus dem Datensatz

entfernt. Drei Wasserstoffatome, jeweils über eine zweizählige Drehachse zweifach fehlgeordnet, wurden mit halbiertem Gewicht (Besetzungsfaktor: 0.5) versehen. Die erhaltenen Atomparameter sind in Tab. 5.6 gelistet.

Das Oktahydrat ist strukturell als $(H_5O_2)_2SO_4 \cdot 4H_2O$ zu formulieren. Dieses steht im Einklang mit NMR-Messungen von Yaroslavtsev, Chuvaev, Prozorovskaya & Baskin (1983), die das Hydrat als Oxoniumsalzhydrat mit $H_5O_2^+$-Ionen und neutralen Wassermolekülen charakterisierten.

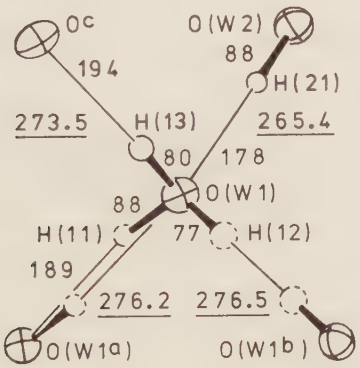

Abb. 5.5 $H_2SO_4 \cdot 8H_2O$: Das neutrale Wassermolekül in allgemeiner Lage mit seiner Umgebung durch Wasserstoffbrücken.
Beschreibung der Fehlordnung der Wasserstoffatome s. Text. Interatomare Abstände [pm] in den Wasserstoffbrücken, für O····O unterstrichen. Standardabweichungen ohne (mit) Beteiligung von Wasserstoffatomen: 0.1 pm (2-6 pm). Symmetrieoperationen s. Tab. 5.7.

Das tetraedrische Anion mit dem Schwefelatom in $\bar{4}$-Position und dem S-O-Abstand von 147.72 pm ist in Richtung der kristallographischen c-Achse leicht gestaucht. Sein Sauerstoffatom ist Protonakzeptor in zwei Wasserstoffbrücken. Alle interatomaren Abstände und Winkel, die den Abb. 5.5 und 5.6 nicht zu entnehmen sind, werden in Tab. 5.7 aufgeführt.

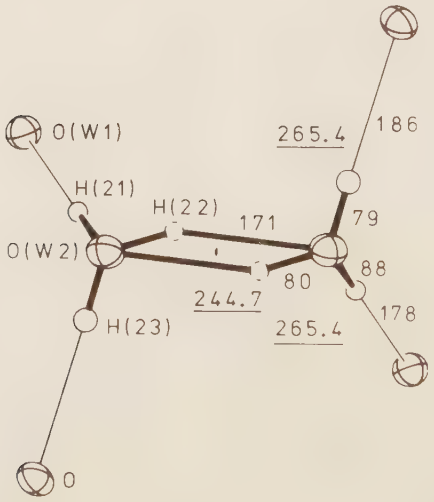

Abb. 5.6 $H_2SO_4 \cdot 8H_2O$: Das $H_5O_2^+$-Ion auf einer zweizähligen Drehachse mit seiner Umgebung durch Wasserstoffbrücken.
Beschreibung der Fehlordnung s. Text. Interatomare Abstände [pm] in Wasserstoffbrücken, für O····O unterstrichen. Standardabweichungen ohne (mit) Beteiligung von Wasserstoffatomen: 0.1 pm (2-5 pm).

Das in Abb. 5.5 gezeigte neutrale Wassermolekül O(W1) ist durch Wasserstoffbrücken mit seinen symmetrieäquivalenten $O(W1^a)$ und $O(W1^b)$ zu unendlichen Ketten parallel der a- bzw. b-Achse verknüpft. Demzufolge ergibt sich eine symmetriebedingte Fehlordnung über jeweils eine zweizählige Drehachse, die zwischen H(11) und $H(11^a)$ parallel zur c-Achse und zwischen H(12) und $H(12^b)$ parallel zur a- bzw. b-Achse ist. Insgesamt tritt O(W1) in den Wasserstoffbrücken zweimal als Protondonor und auch zweimal als Protonakzeptor auf.

Das Überschußproton H(22) ist Ursache für die Ausbildung einer kurzen symmetrischen, jedoch nicht zentrierten Wasserstoffbrücke des $H_5O_2^+$-Ions zwischen zwei Sauerstoffatomen O(W2) mit einer zweizähligen Drehachse der Raumgruppe parallel zur c-Achse zwischen ihnen (Abb. 5.6). H(22) läßt sich nur durch zwei Split-Lagen beschreiben. Ähnlich fehlgeordnete Wasserstoffatome in den kurzen Wasserstoffbrücken von $H_5O_2^+$-Ionen wurden in den Kristallstrukturen von $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ (Williams & Peterson, 1969), $CF_3COOH \cdot 4H_2O$ (Mootz & Boenigk, 1984), $H_2TiF_6 \cdot 3H_2O$ und $H_3AlF_6 \cdot 6H_2O$ (Oellers & Mootz, 1986) aufgefunden. Das $H_5O_2^+$-Ion fungiert in Wasserstoffbrücken zu neutralen Wassermolekülen und Anionen ausschließlich als Protondonor.

Die Verknüpfung der kationischen und neutralen Wasserspezies durch Wasserstoffbrücken führt zur Ausbildung zweidimensionaler Wasserstrukturen parallel zur x,y-Ebene. Abb. 5.7 zeigt eine stark gewellte Schicht, bestehend aus Ketten neutraler Wassermoleküle, die durch $H_5O_2^+$-Ionen zu einem Netz kondensierter Zehnringe verbrückt sind. In der Kristallstruktur von $C_6H_2(NO_2)_3SO_3H \cdot 4H_2O$ (Lundgren, 1972b; Lundgren & Tellgren, 1974) werden in sehr ähnlicher Weise Schichten von Acht- und Zwölfringen aus neutralen Wassermolekülen und $H_5O_2^+$-Ionen aufgebaut.

Tab. 5.7 $H_2SO_4 \cdot 8H_2O$: Interatomare Abstände und Winkel

Angaben in Ergänzung zu den Abbildungen

S-O	147.72(9) pm	H(12)···O(W1^b)	200(6) pm
O-S-O^{e,g}	108.73(5)°	H(13^c)···O···H(23)	122(1)°
O-S-O^f	110.97(5)	S-O···H(13^c)	124(1)
O^e-S-O^g	110.97(5)	S-O···H(23)	113(1)
O^f-S-O^{e,g}	108.73(5)		
H(11)-O(W1)-H(12)	117(6)°	H(13)-O(W1)···H(21)	99(2)°
H(11)-O(W1)-H(13)	107(4)	H(11^a)···O(W1)···H(21)	112(2)
H(11)-O(W1)···H(12^b)	117(4)	H(12^b)···O(W1)···H(21)	116(2)
H(11)-O(W1)···H(21)	108(3)	H(21)-O(W2)-H(22)	93(4)
H(12)-O(W1)-H(13)	108(5)	H(21)-O(W2)-H(23)	105(3)
H(12)-O(W1)···H(11^a)	108(5)	H(21)-O(W2)···H(22^d)	110(2)
H(12)-O(W1)···H(21)	116(5)	H(22)-O(W2)-H(23)	121(4)
H(13)-O(W1)···H(11^a)	113(2)	H(23)-O(W2)···H(22^d)	99(3)
H(13)-O(W1)···H(12^b)	109(3)		
O(W1)-H(11)···O(W1^a)	171(5)°		
O(W1)-H(12)···O(W1^b)	179(7)		
O(W1)-H(13)···O^c	176(3)		
O(W2)-H(21)···O(W1)	179(2)		
O(W2)-H(22)···O(W2^d)	153(5)		
O(W2)-H(23)···O	179(3)		
O(W1)····O(W2)····O(W2^d)	109.54(5)°		
O(W1)····O(W2)····O	103.75(4)		
O(W2^d)····O(W2)····O	107.39(4)		

Symmetrieoperationen

a = 1-x, 1-y, z
b = x, 1.5-y, 0.25-z
c = x, 0.5-y, 0.25-z
d = -x, 1-y, z
e = -y, x, -z
f = -x, -y, z
g = y, -x, -z

Weitere zweidimensionale kationische Wasserstrukturen weisen auch die Kristallstrukturen folgender Verbindungen auf: $HClO_4 \cdot 2.5 H_2O$ (Almlöf, Lundgren & Olovsson, 1971), $HClO_4 \cdot 3 H_2O$ (Almlöf, 1972), $CF_3SO_3H \cdot 5 H_2O$ (Lundgren, 1978b), $H_2SnCl_6 \cdot 10 H_2O$ (Henke, 1982), $HSbCl_6 \cdot 4.5 H_2O$ (Henke, 1985). Unter Einbeziehung der Anionen ist die Struktur des Oktahydrats der Schwefelsäure durch Wasserstoffbrücken dreidimensional verknüpft. Abb. 5.8 zeigt eine stereoskopische Darstellung.

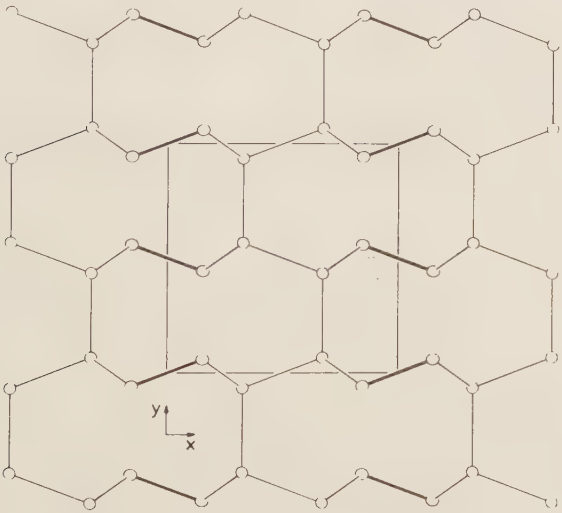

Abb. 5.7 $H_2SO_4 \cdot 8 H_2O$: Gewellte Schichten von $H_5O_2^+$-Ionen und H_2O-Molekülen.
Die kurzen Wasserstoffbrücken sind durch starke Linien gekennzeichnet. Wasserstoffatome werden nicht gezeigt. (z = 0.0-0.23).

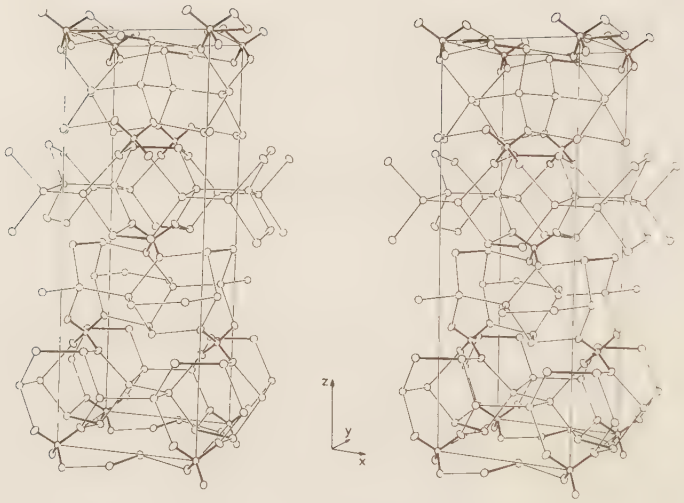

Abb. 5.8 $H_2SO_4 \cdot 8H_2O$: Größerer Ausschnitt aus der Kristallstruktur in stereoskopischer Darstellung mit Elementarzelle.

5.4 Vergleichende Betrachtungen

In Tab. 5.8 sind die bisher strukturanalysierten Hydrate der Schwefelsäure, ihre kationischen und anionischen Komponenten sowie ihre Wasserstrukturen gegenübergestellt. Auffällig ist, daß schon ein Verhältnis $H^+ : H_2O$ von 1:1 ausreicht, eine völlige Deprotonierung des Säuremoleküls zu bewerkstelligen. Nach Taesler (1981) wäre eher ein HSO_4^--Anion für das Dihydrat zu erwarten gewesen. Obwohl Oxalsäure eine stärkere Säure als HSO_4^- darstellt, kristallisiert ihr Dihydrat dagegen

Tab. 5.8 Hydrate der Schwefelsäure

$H_2SO_4 \cdot n\ H_2O$	Kation	Anion	Wasserstruktur
n = 1	H_3O^+	HSO_4^-	*
2	H_3O^+	SO_4^{2-}	*
4	$H_5O_2^+$	"	*
6.5	$H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$	"	Ketten und Gruppen
8	$H_5O_2^+$	"	Schichten

* isolierte, d.h. nur mit Anionen verknüpfte Kationen

als ein echtes molekulares Säurehydrat (Delaplane & Ibers, 1969). Mit steigendem Wassergehalt der Hydrate ist nicht nur die Ausbildung zunehmend komplexer kationischer Wasserspezies, sondern auch ein Übergang von isolierten kationischen Bauelementen hin zu größer vernetzten Einheiten (Gruppen, Ketten und Schichten) zu beobachten. Diese Tendenz zeigt sich in vielen höheren Hydraten starker Säuren und ist in den Hydratstrukturen der einbasigen Perchlorsäure besonders ausgeprägt. Hier sind sowohl isolierte Kationen (Mono- und Dihydrat) und kationische Schichten (2.5- und Trihydrat), als auch dreidimensionale Wasserstrukturen (3.5- und 5.5-Hydrat) anzutreffen, wobei das 5.5-Hydrat als ein Clathrathydrat vom kubischen 12 Å-Typ vorliegt (Nordman, 1962; Olovsson, 1968; Almlöf et al., 1971; Almlöf, 1972, 1973; Wiebcke, 1986).

Beachtenswert ist die strukturelle Verwandtschaft zwischen Tetra- und Oktahydrat. In Tab. 5.9 soll diese anhand einiger Daten verdeutlicht werden. Die kationische Komponente ist in beiden Fällen ein symmetrisches $H_5O_2^+$-Ion mit einer zweizähligen Drehachse parallel zur c-Achse

Tab. 5.9 Vergleich der kristallographischen Daten des Tetra- und des Oktahydrats der Schwefelsäure

	$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$	$H_2SO_4 \cdot 8H_2O$
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe, Z	$P\bar{4}2_1c$, 2	$I\bar{4}2d$, 4
Meßtemperatur	-190 °C	-110 °C
Gitterkonstanten a	748.4(1) pm	746.7(4) pm
c	634.9(1)	2144.5(11)
Lagesymmetrie des Anions	$\bar{4}$	$\bar{4}$

als Symmetrieelement. Bei identischer Position des Schwefelatoms, entsprechender Lage des Anionensauerstoffatoms und sehr ähnlichen Atomlagen für das Sauerstoffatom des $H_5O_2^+$-Ions, ist die Verknüpfung der Anionen mit den kationischen Wasserspezies durch Wasserstoffbrücken parallel zur a,b-Ebene in beiden Hydraten nahezu übereinstimmend. Im Oktahydrat verbrücken $H_5O_2^+$-Ionen zusätzlich mit neutralen Wassermolekülen, wodurch eine Verlängerung der c-Achse bei sonst ähnlicher Gittermetrik bewirkt wird.

6. Sulfonsäurehydrate

Neben den kristallinen Hydraten der Schwefelsäure wurden auch Hydrate von aromatischen Sulfonsäuren als Oxoniumsalze erkannt. Für die der 5-Sulfosalicylsäure konnte dieses bisher durch Kristallstrukturanalyse folgender Verbindungen gezeigt werden:

- $C_6H_3(COOD)(OD)SO_3D \cdot 2D_2O$, triklin, mit $D_5O_2^+$-Ionen (Attig, 1976; Attig & Mootz, 1977; Attig & Williams, 1977)
- $C_6H_3(COOH)(OH)SO_3H \cdot 3H_2O$, orthorhombisch, mit $H_7O_3^+$-Ionen (Mootz & Fayos, 1970; Williams et al. 1972)
- $C_6H_3(COOD)(OD)SO_3D \cdot 3D_2O$, triklin, mit $D_7O_3^+$-Ionen (Attig & Mootz, 1977)
- $C_6H_3(COOH)(OH)SO_3H \cdot 5H_2O$, monoklin, mit $H_9O_4^+$-Ionen (Merschenz, 1983).

Bei einem ersten Versuch zur Klärung der Phasenbeziehungen (Hölzle, 1980) wurden ein Di-, Tri-, Tetra- und ein Hexahydrat der 5-Sulfosalicylsäure aber nicht das später strukturanalysierte Pentahydrat (Merschenz, 1983) aufgefunden. In diesem Zusammenhang erschien es lohnend, neue Untersuchungen zum System 5-Sulfosalicylsäure-Wasser durchzuführen. Diese sollten auch geeignetere Bedingungen für die Kristallzucht und Kristallvermessung des Pentahydrats liefern, um das in der Literatur noch sehr selten beschriebene $H_9O_4^+$-Ion in einer verbesserten Kristallstrukturbestimmung genauer zu charakterisieren.

6.1 Das System 5-Sulfosalicylsäure-Wasser

Die Ergebnisse im Konzentrationsbereich von 66.7 bis 100 Mol-% Wasser aus Differenzthermoanalyse, überprüft durch Röntgenpulveraufnahmen mittels Guinier-Simon-Technik, sind in Abb. 6.1 in Form eines Schmelz-

diagramms dargestelit.

Die Randkomponente 5-Sulfosalicylsäure-Dihydrat ist von der Fa. Merck in 99.5%iger Reinheit erhältlich. Das trikline Dihydrat (isotyp zur deuterierten Form) bildet, bei 101 °C inkongruent schmelzend, wasserfreie feste Säure und Flüssigphase.

Das orthorhombische Trihydrat schmilzt inkongruent bei 34 °C unter Bildung von festem Dihydrat und Flüssigphase. In Röntgenpulveruntersuchungen an Proben mit 69.6 und 82 Mol-% Wasser konnte diese Phase in den entsprechenden Temperaturbereichen (Abb. 6.1) nachgewiesen werden. Erst Proben mit einem Wassergehalt über 84 Mol-% Wasser zeigten in Aufheizung bei 12 °C das Beugungsmuster des triklinen Trihydrats (isotyp zur deuterierten Form), welches bis zur Umwandlung in das Dihydrat bzw. bis in die Schmelze erhalten blieb. In entsprechenden Differenzthermoanalysen in Aufheizung überlagerte ein exothermer Effekt den Beginn des endothermen peritektischen Effekts für das Pentahydrat. Das trikline Trihydrat ist daher als metastabile Phase anzusehen, die sich in einer größeren Probemenge gleich nach ihrem Entstehen in die stabile Form umwandelt.

Das Pentahydrat der 5-Sulfosalicylsäure geht bei 12 °C in festes Trihydrat und Schmelze über. Eine zweite, vermutlich metastabile Form dieses Hydrats konnte in Röntgenpulveraufnahmen beobachtet werden. Für die Existenz eines Tetrahydrats ergaben sich keine Hinweise.

Ein noch nicht strukturanalysiertes Hydrat, offensichtlich ein Hexahydrat, zersetzt sich bei -24 °C in Eis und Pentahydrat. Die entsprechenden Wärmeumsätze waren recht gering und konnten in Proben mit mehr als 87 Mol-% Wasser nicht mehr registriert werden. Aus der Schmelze kann dieses Hydrat nur durch sehr schnelles Abkühlen auf -70 °C erhalten werden. Alle Versuche zur Einkristallzucht scheiterten.

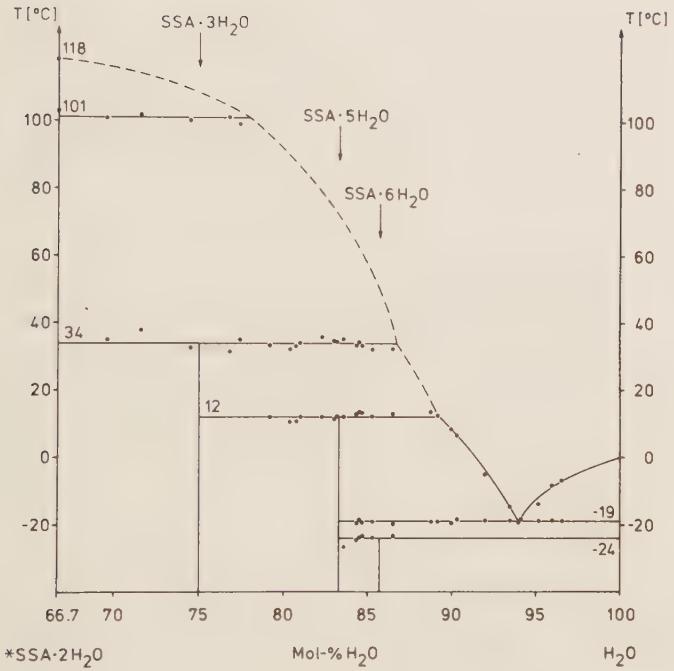

Abb. 6.1 Das Schmelzdiagramm des Systems 5-Sulfosalicylsäure-Wasser im Bereich 66.7-100 Mol-% Wasser. Die unterbrochen gezeichnete Liquiduskurve wurde aus visuellen Beobachtungen gemittelt. *SSA = 5-Sulfosalicylsäure

Sämtliche in diesem System beobachteten Phasen, die bislang nicht durch eine Kristallstrukturanalyse belegt sind bzw. keine Isotypie zu entsprechenden bekannten deuterierten Formen aufweisen, werden im Anhang durch ihre Röntgenpulverdaten charakterisiert.

6.2 Die Kristallstruktur von $C_6H_3(COOH)(OH)SO_3H \cdot 5H_2O$

Nach Abb. 6.1 erweist sich ein Gehalt von 90 Mol-% Wasser als geeignet für die Kristallzucht des Pentahydrats der 5-Sulfosalicylsäure. Röntgenpulveraufnahmen (Guinier-Simon-Technik) von Proben dieser Zusammensetzung zeigten, daß in fester Phase vorliegendes Pentahydrat ohne Veränderung auf -170 °C zu unterkühlen, eine Umwandlung in das Hexahydrat also gehemmt und eine erneute Vermessung eines Einkristalls bei wesentlich tieferen Temperaturen (Merschenz, 1983: -16 °C) möglich war.

Ein Einkristall wurde aus einer Probe mit einem Gehalt von 90 Mol-% Wasser durch ein Miniatur-Zonenschmelzen mittels fokussierter Wärmestrahlung bei -16 °C erhalten und bei -113 °C vermessen. Die kristallographischen Daten sowie Angaben zur Diffraktometrie und Verfeinerung sind Inhalt der Tab. 6.1.

Das Pentahydrat der 5-Sulfosalicylsäure kristallisiert monoklin in der Raumgruppe I m. Die nichtkonventionelle Aufstellung wurde gewählt, da der Winkel ß bei konventioneller Aufstellung der Raumgruppe (C m) den ungünstigen Wert von 128.4° annimmt. Zur Strukturlösung wurden die bekannten Parameter der Nichtwasserstoffatome vorgegeben und anisotrop verfeinert. Eine Differenz-Fouriersynthese zeigte erhebliche Restelektronendichte in der Nähe zweier Sauerstoffatome von Wassermolekülen. Im Unterschied zur Erstbestimmmung, bei der nur ein Sauerstoffatom Disorder aufwies, belegen bei diesem Modell zwei Sauerstoffatome, O(W6) und O(W7), eines $H_9O_4^+$-Ions Split-Lagen, die sich in beiden Fällen (O(W61):O(W62) und O(W71):O(W72)) zu einem Besetzungsverhältnis von 80% zu 20% verfeinerten. Aus einer weiteren Differenz-Fouriersynthese ließen sich im Gegensatz zur Erstbestimmung 14 von 17 Wasserstoffatomen direkt lokalisieren und isotrop verfeinern. Die restlichen Wasserstoffatome an Sauerstoff-

atomen mit Split-Lagen konnten zwei weiteren Differenz-Fouriersynthesen entnommen werden. Sie waren den Sauerstoffatomen mit 80%iger Besetzung zuzuordnen und wurden mit fixierten Parametern in die Atomliste aufgenommen. Zwei fehlerhaft gemessene Reflexe wurden aus dem Datensatz entfernt. Die abschließende Verfeinerung lieferte die in Tab. 6.2 gelisteten Atomparameter.

Tab. 6.1 5-Sulfosalicylsäure-Pentahydrat: Angaben zur Kristallographie, Diffraktometrie und Verfeinerung

Meßtemperatur	-113 °C
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Z	Im, 4
Gitterkonstanten	a = 685.6(1) pm
	b = 2829.4(5)
	c = 721.0(1)
	β = 99.78(2)°
Zellvolumen	$1378.3 \cdot 10^6$ pm^3
Absorptionskoeff. μ(MoKα)	0.29 mm^{-1}
Dichte ber.	1.49 mg mm^{-3}
$2\theta_{max.}$	60°
c in Bewichtung	0.02
variierte Parameter	243
Reflexe: beob., ges.	2012, 2050
R-Werte: R, R'	0.026, 0.027
R_w, R_w'	0.034, 0.034
Restelektronendichte [10^{-6} e · pm^{-3}] min., max.	-0.3, 0.4

Tab. 6.2 5-Sulfosalicylsäure-Pentahydrat: Atomparameter
*Besetzungsfaktor 0.8
**Besetzungsfaktor 0.2

Atom	x	y	z	B_{eq}/B
S	0.2	0.11385(1)	0.2	1.49(1)
O(51)	0.3702(2)	0.08523(4)	0.2840(2)	2.05(3)
O(52)	0.0144(2)	0.09069(4)	0.2211(2)	2.41(3)
O(53)	0.2059(2)	0.12667(5)	0.0048(2)	2.29(3)
O(2)	0.2064(3)	0.28966(5)	0.6381(2)	2.42(3)
O(71)	0.2116(2)	0.29475(4)	0.0606(2)	1.99(3)
O(72)	0.2120(2)	0.33588(4)	0.3267(2)	2.27(3)
O(W1)	0.1240(3)	0.0	-0.2745(3)	2.40(4)
O(W2)	-0.0809(3)	0.07292(5)	-0.2507(2)	2.61(3)
O(W3)	0.3249(5)	0.0	-0.5322(4)	4.28(8)
O(W4)	-0.2648(2)	0.11878(4)	-0.5727(2)	1.92(3)
O(W5)	0.4729(3)	0.07861(5)	-0.1786(2)	2.66(3)
O(W61)*	0.5442(5)	0.0	-0.0012(6)	4.21(9)
O(W62)**	0.640(1)	0.0	-0.143(2)	2.9(3)
O(W71)*	0.8586(4)	0.0	0.2232(8)	4.25(10)
O(W72)**	0.923(2)	0.0	0.100(2)	3.0(3)
C(1)	0.2107(2)	0.25202(5)	0.3386(2)	1.39(3)
C(2)	0.2092(3)	0.25052(5)	0.5337(2)	1.59(3)
C(3)	0.2107(3)	0.20652(6)	0.6244(2)	1.85(3)
C(4)	0.2107(3)	0.16536(5)	0.5240(2)	1.69(3)
C(5)	0.2099(2)	0.16697(5)	0.3286(2)	1.41(3)
C(6)	0.2108(2)	0.20981(5)	0.2374(2)	1.37(3)
C(7)	0.2113(2)	0.29793(5)	0.2423(2)	1.55(3)
H(2)	0.197(7)	0.3089(16)	0.562(7)	5.7(9)
H(3)	0.214(5)	0.2058(11)	0.761(5)	3.2(6)
H(4)	0.199(5)	0.1375(12)	0.589(5)	3.4(6)
H(6)	0.209(4)	0.2130(9)	0.110(4)	2.3(5)

Tab. 6.2 Fortsetzung

Atom	x	y	z	B_{eq}/B
H(7)	0.209(5)	0.3218(12)	0.015(5)	3.3(6)
H(11)	0.218(9)	0.0	-0.370(9)	5.4(13)
H(12)	0.041(7)	0.0263(15)	-0.268(7)	6.0(10)
H(12)	-0.136(5)	0.0865(11)	-0.330(5)	3.1(6)
H(22)	-0.007(6)	0.0937(13)	-0.183(5)	3.9(7)
H(31)	0.342(5)	0.0218(13)	-0.602(6)	5.1(8)
H(41)	-0.379(4)	0.1083(9)	-0.623(4)	2.1(5)
H(42)	-0.194(6)	0.1121(11)	-0.638(6)	4.1(8)
H(51)	0.391(5)	0.0949(12)	-0.108(5)	3.4(6)
H(52)	0.567(6)	0.0949(13)	-0.187(5)	3.8(7)
H(61)	0.676	0.0	0.051	5.0
H(62)	0.523	0.0223	-0.077	5.0
H(71)	0.943	0.0223	0.216	5.0

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S	1.60(1)	1.09(1)	1.80(1)	0.00(1)	0.37(1)	-0.09(1)
O(51)	2.06(4)	1.28(4)	2.79(5)	0.24(3)	0.37(4)	0.16(3)
O(52)	1.87(4)	1.69(4)	3.83(6)	-0.49(3)	0.95(4)	-0.83(4)
O(53)	3.51(6)	1.68(4)	1.73(4)	0.32(4)	0.63(4)	-0.12(3)
O(2)	3.80(6)	1.79(4)	1.76(4)	0.04(4)	0.73(4)	-0.48(3)
O(71)	2.92(5)	1.41(4)	1.74(4)	-0.04(3)	0.66(4)	0.33(3)
O(72)	3.31(6)	1.18(4)	2.40(5)	-0.04(4)	0.71(4)	-0.05(3)
O(W1)	2.76(7)	1.41(6)	2.97(7)	0.0	0.32(6)	0.0
O(W2)	3.52(6)	1.73(4)	2.38(5)	0.38(4)	-0.12(4)	-0.30(4)
O(W3)	7.44(17)	1.08(7)	5.23(13)	0.0	3.70(13)	0.0
O(W4)	1.93(4)	1.64(4)	2.19(4)	0.09(3)	0.39(4)	-0.51(3)
O(W5)	2.73(5)	1.89(4)	3.59(6)	-0.28(4)	1.24(4)	-0.29(4)
O(W61)*	3.91(13)	1.92(10)	6.00(19)	0.0	-1.49(13)	0.0
O(W62)**	1.5(3)	1.2(3)	5.5(6)	0.0	-0.7(3)	0.0

Tab. 6.2 Fortsetzung

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
O(W71)*	2.55(11)	1.56(9)	8.20(27)	0.0	-0.35(13)	0.0
O(W72)**	4.2(5)	0.7(3)	3.2(4)	0.0	-2.1(4)	0.0
C(1)	1.67(5)	1.18(4)	1.39(5)	0.00(4)	0.42(4)	0.05(3)
C(2)	1.83(5)	1.48(5)	1.51(5)	-0.02(4)	0.38(4)	-0.19(4)
C(3)	2.49(6)	1.87(5)	1.27(5)	-0.12(4)	0.53(4)	0.14(4)
C(4)	2.10(6)	1.48(5)	1.53(5)	-0.13(4)	0.42(4)	0.31(4)
C(5)	1.65(5)	1.13(4)	1.45(4)	-0.06(4)	0.27(4)	-0.01(4)
C(6)	1.78(5)	1.16(4)	1.24(5)	-0.04(4)	0.45(4)	0.03(3)
C(7)	1.71(5)	1.23(5)	1.73(6)	-0.01(4)	0.35(4)	0.13(4)

Das Pentahydrat ist analog zur Erstbestimmung als Oxoniumsalzhydrat $(H_9O_4)[C_6H_3(COOH)(OH)SO_3]\cdot H_2O$ zu formulieren. Mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle besteht die asymmetrische Einheit aus einem Anion der 5-Sulfosalicylsäure und einem neutralen Wassermolekül in allgemeinen Lagen sowie zwei unabhängigen $H_9O_4^+$-Ionen, die jeweils mit dem zentralen und einem terminalen Sauerstoffatom auf den Spiegelebenen der Raumgruppe liegen.

Abb. 6.2 zeigt das Anion der 5-Sulfosalicylsäure mit Bindungslängen. Die entsprechenden Winkel sind Tab. 6.3 zu entnehmen. Fast identische S-O-Abstände von 146.4, 146.2 und 146.0 pm zeigen einerseits die Deprotonierung der Sulfogruppe und andererseits die gleichmäßige Beanspruchung ihrer Sauerstoffatome in Wasserstoffbrücken, wobei jedes Sauerstoffatom als Akzeptor in zwei Wasserstoffbrücken auftritt. Bis auf die intramolekulare Wasserstoffbrücke O(2)-H(2)···O(72), die mit einem O····O-Ab-

stand von 260.4 pm kürzer ist als in den bereits strukturbestimmten Hydraten mit Werten von 264.5 bis 267.3 pm, sind alle übrigen Abstände und Winkel vergleichbar mit den Ergebnissen an den anderen Hydraten dieser Säure (Mootz & Fayos, 1970; Attig, 1976; Attig & Mootz, 1977; Attig & Williams, 1977).

Die Aufnahme des Säureprotons in die Wasserstruktur ist Ursache für vier kurze Wasserstoffbrücken O-H···O mit O····O-Abständen von 246.5 bis 257.1 pm in zwei unabhängigen, pyramidalen $H_9O_4^+$-Ionen. Die Abb. 6.3 und 6.4 zeigen die Kationen und das neutrale Wassermolekül mit allen Wasserstoffbrückenpartnern. Den kurzen inneren Wasserstoffbrücken der $H_9O_4^+$-Ionen mit O(W1), O(W2) und

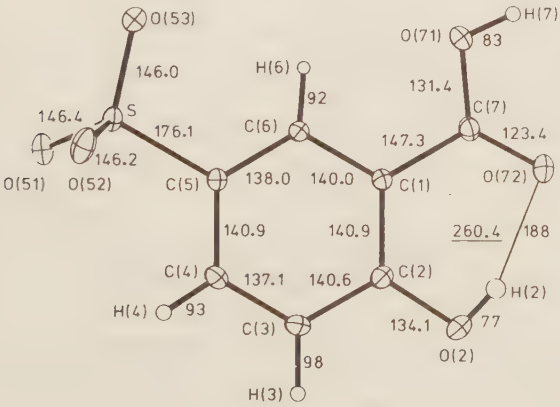

Abb. 6.2 5-Sulfosalicylsäure-Pentahydrat: Das Anion mit Bindungslängen [pm]. Standardabweichungen ohne (mit) Beteiligung von Wasserstoffatomen: 0.1-0.2 pm (3-5 pm).

O(W3) einerseits (Ion I) und O(W61), O(W5) und O(W71) andererseits (Ion II) stehen deutlich längere äußere Wasserstoffbrücken mit O····O-Abständen von 277.0 pm bis 291.9 pm gegenüber. Mit ihrer positiven Ladung treten beide Kationen in den äußeren Wasserstoffbrücken nur als Protondonoren, nicht als Akzeptoren auf. Das neutrale Wassermolekül (Abb. 6.3) fungiert als zweifacher Protondonor zu Sauerstoffatomen der Sulfogruppe und erwartungsgemäß auch als Akzeptor in zwei Wasserstoffbrücken.

Abb. 6.3 5-Sulfosalicylsäure-Pentahydrat:
links: Ion I mit O(W1), H(11) und O(W3) auf den Spiegelebenen der Raumgruppe
rechts: Neutrales Wassermolekül O(W4)
Interatomare Abstände [pm] und Winkel in den Wasserstoffbrücken, für O····O unterstrichen. Standardabweichungen ohne (mit) Beteiligung von Wasserstoffatomen: 0.2-0.4 pm (1-6 pm); 0.1° (1-5°). Symmetrieoperationen s. Tab. 6.3.

Eine zweite, zu 20% vorhandene Lage und Orientierung des Ions II ist in Abb. 6.4 auch dargestellt (Ion III).

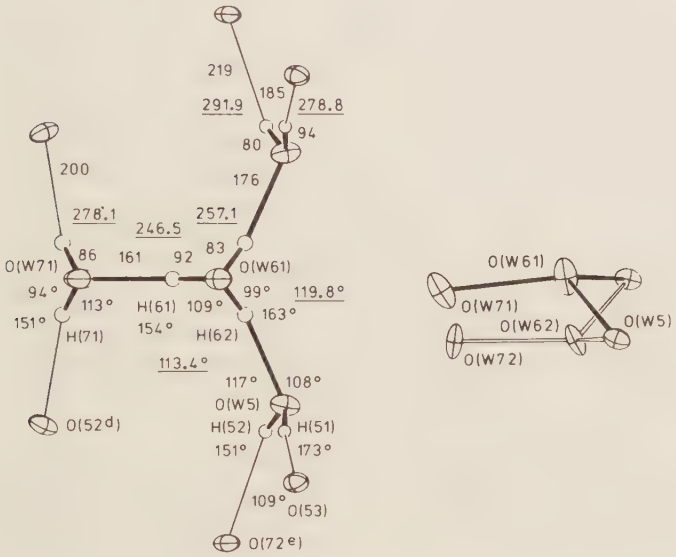

Abb. 6.4 5-Sulfosalicylsäure-Pentahydrat:
links: Ion II mit O(W61), H(61) und O(W71) auf Spiegelebenen der Raumgruppe
rechts: Darstellung der Split-Lagen
Ion II: O(W61), O(W71), 80%ige Lage
Ion III: O(W62), O(W72), 20%ige Lage
Interatomare Abstände [pm] und Winkel in den Wasserstoffbrücken, für O····O unterstrichen. Standardabweichungen ohne (mit) Beteiligung von Wasserstoffatomen: 0.2-0.6 pm (3-4 pm); 0.1-0.2° (3-4°).
Symmetrieoperationen s. Tab. 6.3.

Tab 6.3 5-Sulfosalicylsäure-Pentahydrat:
Bindungswinkel und Winkel in Wasserstoffbrücken in [°]
Angaben in Ergänzung zu den Abbildungen

O(51)-S-O(52)	110.8(1)	C(2)-C(1)-C(6)	119.7(1)
O(51)-S-O(53)	112.7(1)	C(1)-C(2)-C(3)	119.4(2)
O(51)-S-C(5)	107.3(1)	C(2)-C(3)-C(4)	120.5(2)
O(52)-S-O(53)	112.2(1)	C(3)-C(4)-C(5)	120.0(2)
O(52)-S-C(5)	106.5(1)	C(4)-C(5)-C(6)	120.4(1)
O(53)-S-C(5)	106.9(1)	C(1)-C(6)-C(5)	120.1(1)
C(2)-C(1)-C(7)	119.9(1)	S-C(5)-C(6)	120.1(1)
C(6)-C(1)-C(7)	120.4(1)	C(1)-C(7)-O(71)	114.2(1)
C(1)-C(2)-O(2)	122.6(2)	C(1)-C(7)-O(72)	122.4(2)
C(3)-C(2)-O(2)	118.0(2)	O(71)-C(7)-O(72)	123.4(2)
S-C(5)-C(4)	119.5(1)		
C(2)-C(3)-H(3)	119(2)	C(5)-C(4)-H(4)	123(2)
C(4)-C(3)-H(3)	121(2)	C(5)-C(6)-H(6)	124(2)
C(3)-C(4)-H(4)	117(2)	C(1)-C(6)-H(6)	116(2)
H(31g)···O(51)···H(41^{h})	109(1)	C(2)-O(2)-H(2)	101(4)
S-O(51)···H(31g)	123(1)	C(7)-O(71)-H(7)	109(2)
S-O(51)···H(41^{h})	125(1)	C(7)-O(72)···H(2)	95(1)
H(42g)···O(52)···H(71^{i})	96	C(7)-O(72)···H(52^{j})	142(1)
S-O(52)···H(42g)	129(1)	H(2)···O(72)···H(52^{j})	108(2)
S-O(52)···H(71^{i})	130		
H(22)···O(53)···H(51)	87(2)		
S-O(53)···H(22)	113(1)	O(2)-H(2)···O(72)	158(5)
S-O(53)···H(51)	116(1)	O(71)-H(7)···O(W4^{k})	173(3)

Tab 6.3 Fortsetzung

H(41)-O(W4)-H(42)	107(3)	H(42)-O(W4)···H(7^b)	124(3)
H(41)-O(W4)···H(21)	116(2)	H(21)···O(W4)···H(7^b)	100(1)
H(41)-O(W4)···H(7^b)	109(2)	O(W4)-H(41)···O(51^c)	176(3)
H(42)-O(W4)···H(21)	101(3)	O(W4)-H(42)···O(52^a)	172(4)

Symmetrieoperationen

a =	x, y,	-1+z	g = x, y, 1+z
b =	-0.5+x, 0.5-y,	-0.5+z	h = 1+x, y, 1+z
c =	-1+x, y,	-1+z	i = -1+x, y, z
d =	1+x, y,	z	j = -0.5+x, 0.5-y, 0.5+z
e =	0.5+x, 0.5-y,	-0.5+z	k = 0.5+x, 0.5-y, 0.5+z
f =	x, -y,	z	

Sie folgt aus der Verteilung der Besetzungsfaktoren für die Split-Lagen der Sauerstoffatome O(W6) und O(W7). Interatomare Abstände und Winkel für Ion III werden in Tab. 6.4 zusammengestellt.

Tab. 6.4 5-Sulfosalicylsäure-Pentahydrat: Ion III
Interatomare Abstände und Winkel
20%ige Lage für O(W62) und O(W72)

O(W61)····O(W62)	130(1) pm		
O(W71)····O(W72)	106(1)		
O(W62)····O(W5)	249.6(5) pm	O(W5)····O(W62)····O(W5^f)	126.1(4)°
O(W62)····O(W72)	238(2)	O(W5)····O(W62)····O(W72)	112.3(5)
O(W72)····O(5^d)	275.0(5)		

Die Charakterisierung der kationischen Wasserspezies in der Kristallstruktur des 5-Sulfosalicylsäure-Pentahydrats als $H_9O_4^+$-Ionen, und nicht als $H_7O_3^+$-, $H_5O_2^+$- oder H_3O^+-Ionen mit entsprechender Anzahl weiterer neutraler Wassermoleküle, erfolgte nach drei Kriterien:

1. Innerhalb eines $H_9O_4^+$-Ions sind die kurzen Wasserstoffbrücken O····O im Mittel kleiner als 257 pm.
2. Die äußeren Wasserstoffbrücken (O····O) der $H_9O_4^+$-Ionen zu Anionen oder neutralen Wassermolekülen sind um etwa 20 pm länger als die inneren.
3. Das $H_9O_4^+$-Ion akzeptiert, bedingt durch die positive Ladung, keine äußeren Wasserstoffbrücken. Es fungiert daher ausschließlich als Protondonor.

Eine Zusammenstellung aller bisher bekannten Beispiele von $H_9O_4^+$-Ionen in Kristallstrukturen unter Berücksichtigung der beschriebenen drei Kriterien ist Inhalt der Tab. 6.5. Als $H_9O_4^+$-Ion sollten nur solche Konfigurationen bezeichnet werden, die die Kriterien 1 und 2 noch in etwa, aber das Kriterium 3 streng erfüllen. Nur dadurch kann eine sichere Abgrenzung dieser Ionen von anderen kationischen Wasserspezies mit weiteren neutralen Wassermolekülen und auch in größeren durch Wasserstoffbrücken gebildeten Bauzusammenhängen erfolgen. Die Tab. 6.5 zeigt, daß bisher lediglich die $H_9O_4^+$-Ionen in der Kristallstruktur von $HCl \cdot 6H_2O$ (Taesler & Lundgren, 1978) und die hier berichteten den gestellten Forderungen in allen Punkten entsprechen.

Die Abb. 6.5 zeigt die stereoskopische Darstellung eines größeren Strukturausschnitts mit Elementarzelle. Das planare Kohlenstoffgerüst des Anions befindet sich parallel zur kristallographischen b,c-Ebene. Über neutrale Wassermoleküle werden die Sulfogruppen entlang der kristallographischen a-Achse durch Wasserstoffbrücken verknüpft. Die $H_9O_4^+$-Ionen, voneinander isolierte kat-

Tab. 6.5 Kristallstrukturen mit $H_9O_4^+$-Ionen und deren Bewertung.
Zu den erfüllten Kriterien s.Text.
Ziffern in Klammern: Das betreffende Kriterium ist noch in etwa erfüllt.

Verbindung	Erfüllte Kriterien	Literatur
$HBr \cdot 4H_2O$	1	a
$HClO_4 \cdot 2.5H_2O$	keine diskreten	b
$HClO_4 \cdot 3.5H_2O$	$H_9O_4^+$-Einheiten	c
$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	1 ? ?	d
$HCl \cdot 6H_2O$	1 2 3	e
$CF_3SO_3H \cdot 4H_2O$	1 2	f
$H_2SnCl_6 \cdot 10H_2O$	1 (2)	g
$C_6H_3(COOH)(OH)SO_3H \cdot 5H_2O$	1 2 3 2x	h

a Lundgren & Olovsson (1968); b Almlöf, Lundgren & Olovsson (1971); c Almlöf (1973); d Peterson, Taylor & Lin (1976); e Taesler & Lundgren (1978); f Lundgren (1978a); g Henke (1982); h diese Arbeit

ionische Einheiten, bilden unter Einbeziehung von Anionen und neutralen Wassermolekülen einen dreidimensionalen Bauzusammenhang. Eine strukturelle Verwandtschaft zu den anderen bekannten Hydraten der 5-Sulfosalicylsäure ist nicht zu erkennen.

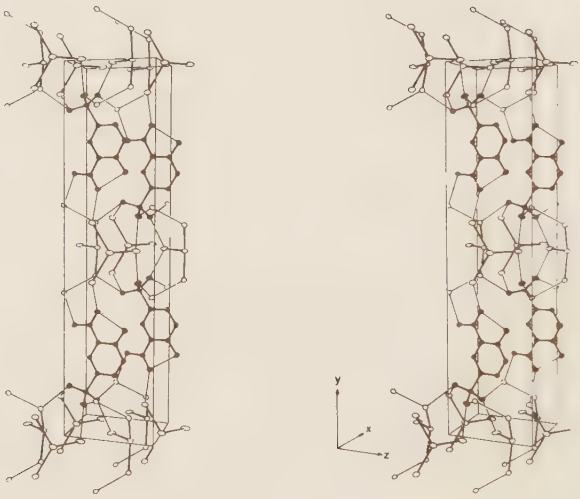

Abb. 6.5 5-Sulfosalicylsäure-Pentahydrat: Ein größerer Ausschnitt aus der Kristallstruktur in stereoskopischer Darstellung mit Elementarzelle. Die Atome der Anionen sind gefüllt. Die inneren Wasserstoffbrücken der Kationen sind durch starke Linien (wie kovalente Bindungen) hervorgehoben.

7. Zusammenfassung

Ausgewählte Halogenide und Hydrate von Oxosäuren des Schwefels wurden im Festzustand phasen- und strukturanalytisch charakterisiert. Zur Anwendung kamen wegen der durchweg tiefen Schmelzpunkte Tieftemperaturmethoden der Differenzthermoanalyse und Kristallzucht sowie der Röntgenbeugung an Pulvern und Einkristallen. Die Auswertung der Messungen an Einkristallen führte zur vollständigen Bestimmung von acht Kristallstrukturen.

Die pyramidalen Moleküle der Thionylhalogenide $SOCl_2$ und $SOBr_2$, Halogenide der schwefligen Säure, sind in den Kristallstrukturen mit intermolekularen Kontakten S···O und S···Cl,Br in mehr oder weniger stark gewellten Schichten angeordnet, die durch die jeweiligen Halogenatome voneinander abgegrenzt werden. Für das Schwefelatom des Thionylchlorids ergibt sich so insgesamt eine verzerrt oktaedrische Umgebung, für das des Thionylbromids eine solche mit sieben nächsten Atomen. Die tetraedrischen Moleküle der Sulfurylhalogenide SO_2F_2, SO_2ClF und SO_2Cl_2, Halogenide der Schwefelsäure, zeigen im Kristallverband ebenfalls Anordnungen, die von dichten Kugelpackungen weit entfernt sind. Die Strukturen sind azentrisch und weisen auch untereinander keine große Ähnlichkeit auf. Die erhaltenen Bindungslängen und Bindungswinkel in den Molekülen der Thionylhalogenide und Sulfurylhalogenide werden im Vergleich mit den entsprechenden Größen aus Gasphasenuntersuchungen diskutiert.

Zwei bisher strukturell noch nicht charakterisierte Hydrate der Schwefelsäure, $H_2SO_4 \cdot 6.5\,H_2O$ (Smp.: -54 °C, inkongr.) und $H_2SO_4 \cdot 8\,H_2O$ (metastabil), sowie ein Hydrat einer aromatischen Sulfonsäure, das Pentahydrat der 5-Sulfosalicylsäure (Smp.: 12 °C inkongr.), wurden als

Oxoniumsalze erkannt. Das 6.5-Hydrat der Schwefelsäure ist als $(H_5O_2)(H_7O_3)SO_4 \cdot 1.5\,H_2O$ zu formulieren. Kationische und neutrale Wasserspezies verknüpfen durch Wasserstoffbrükken sowohl zu Gruppen von je zwei $H_7O_3^+$-Ionen und einem neutralen Wassermolekül als auch zu unendlichen Ketten von abwechselnd $H_5O_2^+$-Ionen und Wassermolekülen. Im 8-Hydrat, $(H_5O_2)_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$, ist die Wasserstruktur zweidimensional unbegrenzt. $H_5O_2^+$-Ionen verbrücken Ketten neutraler Wassermoleküle zu stark gewellten Schichten. In der Kristallstruktur des Pentahydrats der 5-Sulfosalicylsäure, $(H_9O_4)[C_6H_3(COOH)(OH)SO_3] \cdot H_2O$, bilden pyramidale $H_9O_4^+$-Ionen die kationische Komponente. Für $H_9O_4^+$- Ionen in Kristallstrukturen wurden Kriterien angegeben, die ihre logische Abgrenzung in größeren durch Wasserstoffbrücken gebildeten Bauzusammenhängen ermöglichen und damit die Beschreibung entsprechend komplexer kationischer Wasserstrukturen erleichtern.

8. Literaturverzeichnis

Almlöf, J.; Lundgren, J.-O. & Olovsson, I.
Acta Crystallogr. B27, 898 (1971)
"Hydrogen-Bond Studies. XLV. The Crystal Structure of $HClO_4 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$"

Almlöf, J.
Acta Crystallogr. B28, 481 (1972)
"Hydrogen Bond Studies. L. The Crystal Structure of Perchloric Acid Trihydrate"

Almlöf, J.
Chem. Scr. 3, 73 (1973)
"Hydrogen Bond Studies. 72. The Crystal Structure of $HClO_4 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$"

Attig, R.
Cryst. Struct. Commun. 5, 223 (1976)
"5-Sulphosalicylic Acid Dihydrate, $C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$"

Attig, R. & Mootz, D.
Acta Crystallogr. B33, 2422 (1977)
"Crystal Structures of Acid Hydrates and Oxonium Salts. XV. The Triclinic Trihydrate and Triclinic Dihydrate of 5-Sulphosalicylic Acid, Their Water Structures and Structural Relationship"

Attig, R. & Williams, J. M.
J. Chem. Phys. 66, 1389 (1977)
"The Hydrated Proton $H^+(H_2O)_n$. V. Observation of Two Diaquohydrogen Ions, $(D_2O \cdot D \cdot OD_2)^+$, in 5-Sulphosalicylic Acid Dideuterate. A Neutron Diffraction Study"

Bino, A. & Cotton, F. A.
J. Am. Chem. Soc. 102, 608 (1980)
"A Linear, Trinuclear, Mixed-Valence Chloro Complex of Ruthenium, $[Ru_3Cl_{12}]^{4-}$"

Brodalla, D.
Dissertation, Universität Düsseldorf (1983)
"Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen bei tiefen Temperaturen: Systeme mit Schwefelwasserstoff"

Brodalla, D. ; Mootz, D. ; Boese, R. & Osswald, W.
J. Appl. Cryst. 18, 316 (1985)
"Programmed Crystal Growth on a Diffractometer with Focused Heat Radiation"

Brunvoll, J. ; Hargittai, I. & Rozsondai, B.
J. Mol. Struct. 84, 153 (1982)
"The Molecular Structure of Thionyl Bromide by Gas Phase Electron Diffraction"

Bues, W. ; Brockner, W. & Demiray, F.
Z. Anorg. Allg. Chem. 434, 249 (1977)
"Ein Beitrag zur Struktur des Thionylchlorids und des Seleninyldichlorids"

Delaplane, R. G. & Ibers, J. A.
Acta Crystallogr. B25, 2423 (1969)
"An X-Ray Study of a α-Oxalic Acid Dihydrate, $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, and of its Deuterium Analogue, $(COOD)_2 \cdot 2D_2O$: Isotope Effect in Hydrogen Bonding and Anisotropic Extinction Effects"

Dewan, J. C. & Edwards, A. J.
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 2433
"Fluoride Crystal Structures. Part 27. Seleninyl Difluoride at -35 °C"

Gable, C. M. ; Betz, H. F. & Maron, S. H.
J. Am. Chem. Soc. 72, 1445 (1950)
"Phase Equilibria of the System Sulfur Trioxide-Water"

Germain, G. ; Main, P. & Woolfson, M. M.
Acta Crystallogr. B26, 274 (1970)
"On the Application of Phase Relationship to Complex Structures. II. Getting a Good Start"

Giauque, W. F. ; Hornung, E. W. ; Kunzler, J. E. & Rubin, T. R.
J. Am. Chem. Soc. 82, 62 (1960)
"The Thermodynamic Properties of Aqueous Sulfuric Acid Solutions and Hydrates from 15 to 300 °K"

Gillespie, R. J. & Robinson, E. A.
Can. J. Chem. 41, 2074 (1963)
"The Sulfur Oxygen Bond in Sulphuryl and Thionyl Compounds: Correlation of Stretching Frequencies and Force Constants with Bond Lenghts, Bond Angles, and Bond Orders"

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie
8th Edition, Springer Verlag 1978
"Schwefel, Ergänzungsband 1, Thionylhalogenide"

Gregory, D. ; Hargittai, I. & Kolonits, M.
J. Mol. Struct. 31, 261 (1976)
"The Molecular Structure of Selenium Oxychloride as Studied by Electron Diffraction"

Gustafsson, T.
Acta Crystallogr. C41, 443 (1985)
"Hydrogen Bond Studies. 150. Refinement of 4-Methyl-5-sulfosalicylic Acid Tetrahydrate, $C_8H_8O_6S \cdot 4\,H_2O$"

Hagen, K. ; Cross, V. R. & Hedberg, K.
J. Mol. Struct. 44, 187 (1978)
"The Molecular Structure of Selenonyl Fluoride, SeO_2F_2, and Sulfuryl Fluoride, SO_2F_2, as Determined by Gas-Phase Electron Diffraction"

Handbook of Chemistry and Physics
62nd Edition, 1981-1982
CRC Press, Inc. , Boca Raton, Florida

Hargittai, M. & Hargittai, I.
J. Mol. Struct. 73, 253 (1981)
"The Molecular Geometry of Sulphuryl Chloride: an Electron Diffraction Re-investigation"

Henke, H.
Acta Crystallogr. B38, 920 (1982)
"Hexachlorozinn(IV)säure-Decahydrat"

Henke, H.
Z. Kristallogr. 172, 263 (1985)
"Hydrate der Hexachloroantimon(V)säure die Kristallstruktur von $HSbCl_6 \cdot 4\frac{1}{2}\,H_2O$"

Hocken, J.
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf (1984)
"Röntgenstrukturanalyse bei tieferen Temperaturen: Verbesserung einer Kaltgasanlage und Strukturbestimmung von monomerem Keten"

Hölzle, J.
Staatsexamensarbeit, Universität Düsseldorf (1980)
"Untersuchungen im System 5-Sulfosalicylsäure - Wasser"

Holt, C. W. & Gerry, M. C. L.
Chem. Phys. Lett. 9, 621 (1971)
"The Microwave Spectrum, Structure and Nuclear Quadrupole Coupling Constants of Sulphuryl Chloride Fluoride, SO_2ClF"

Hornung, E. W. & Giauque, W. F.
J. Am. Chem. Soc. 77, 2983 (1955)
"The Heat Capacities and Entropies of Sulfuric Acid Tri- and Tetrahydrates"

Hornung, E. W. ; Brackett, T. E. & Giauque, W. F.
J. Am. Chem. Soc. 78, 5747 (1956)
"The Low Temperature Heat Capacity and Entropy of Sulfuric Acid Hemihexahydrate. Some Observations on Sulfuric Acid 'Octahydrate'"

Hülsmann, O. & Biltz, W.
Z. Anorg. Allg. Chem. 218, 369 (1934)
"Über die thermische Analyse des Systems Schwefelsäure/Wasser und die Tieftemperaturdichten kristallisierter Schwefelsäurehydrate"

Jakobi, U.
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf (1984)
"Phasenbeziehungen in quasibinären Systemen mit potentiellen Wasserstoffbrücken"

Katrynink, D. ; Kniep, R. & Mootz, D.
Z. Anorg. Allg. Chem. 461, 96 (1980)
"Zur Kenntnis der Verbindung $H_2TeI_6 \cdot 8H_2O$"

Kjällman, T. & Olovsson, I.
Acta Crystallogr. B28, 1692 (1972)
"Hydrogen-Bond Studies. LVIII. The Crystal Structures of Normal and Deuterated Sulphuric Acid Tetrahydrate, $(H_5O_2^+)_2SO_4^{2-}$ and $(D_5O_2^+)_2SO_4^{2-}$"

Kunzler, J. E. & Giauque, W. F.
J. Am. Chem. Soc. 74, 797 (1952)
"The Heat Capacity and Entropy of Sulfuric Acid Trihydrate Glass and Crystals from 15 to 300 °K"

Lide, D. R. ; Mann, D. E. & Fristrom, R. M.
J. Chem. Phys. 26, 734 (1957)
"Microwave Spectrum and Structure of Sulfuryl Fluoride"

Lundgren, J.-O. & Olovsson, I.
J. Chem. Phys. 49, 1068 (1968)
"Hydrogen-Bond Studies. XXX. The Crystal Structure of Hydrogen Bromide Tetrahydrate, $(H_7O_3)^+(H_9O_4)^+2Br^- \cdot H_2O$"

Lundgren, J.-O.
Acta Crystallogr. B28, 475 (1972a)
"Hydrogen Bond Studies. XLIX. The Crystal Structure of 2,5-Dibromobenzenesulphonic Acid Trihydrate, $H_7O_3^+C_6H_3Br_2SO_3^-$"

Lundgren, J.-O. & Lundin, P.
Acta Crystallogr. B28, 486 (1972)
"Hydrogen Bond Studies. LIII. The Crystal Structure of 2,5-Dichlorobenzenesulphonic Acid Trihydrate, $H_7O_3^+C_6H_3Cl_2SO_3^-$"

Lundgren, J.-O.
Acta Crystallogr. B28, 1684 (1972b)
"Hydrogen Bond Studies. LVII. The Crystal Structure of Picrylsulphonic Acid Tetrahydrate, $H_5O_2^+C_6H_2(NO_2)_3SO_3^- \cdot 2H_2O$"

Lundgren, J.-O. & Tellgren, R.
Acta Crystallogr. B30, 1937 (1974)
"Hydrogen Bond Studies. LXXXVI. An Asymmetric Non-Centred $H_5O_2^+$ Ion: Neutron Diffraction Study of Picrylsulphonic Acid Tetrahydrate, $[H_5O_2]^+[C_6H_2(NO_2)_3SO_3]^- \cdot 2H_2O$"

Lundgren, J.-O.
Acta Crystallogr. B34, 2428 (1978a)
"Hydrogen Bond Studies. CXXX. The Crystal Structure of Trifluoromethanesulphonic Acid Tetrahydrate, $H_9O_4^+CF_3SO_3^-$"

Lundgren, J.-O.
Acta Crystallogr. B34, 2432 (1978b)
"Hydrogen Bond Studies. CXXXI, The Crystal Structure of Trifluoromethanesulphonic Acid Pentahydrate, $H_3O^+CF_3SO_3^- \cdot 4H_2O$"

Lundgren, J.-O.
Acta Crystallogr. B35, 780 (1979)
"Neutron Diffraction Study of Diaquaoxonium 2,5-Dibromobenzenesulphonate"

Mata, F. & Carballo, N.
J. Mol. Struct. 101, 233 (1983)
"Microwave Spectrum and Molecular Structure of Thionyl Chloride"

Merschenz, A.
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf (1983)
"Untersuchungen an Systemen mit Wasserstoffbrücken"

Mootz, D. & Fayos, J.
Acta Crystallogr. B26, 2046 (1970)
"Kristallstrukturen von Säurehydraten und Oxoniumsalzen. V. Diaquooxonium-salicylsäure-5-sulfonat, $H_7O_3^+[C_6H_3(COOH)(OH)SO_3^-]$"

Mootz, D. & Oellers, E. J.
Z. Kristallogr. 159, 95 (1982)
"Hexafluorokieselsäure: Hydratbildung und Kristallstrukturen"

Mootz, D. & Boenigk, D.
Z. Naturforsch. 39b, 298 (1984)
"Fluoride und Fluorosäuren, VII
Kristallstrukturen von Säurehydraten und Oxoniumsalzen, XXII. Hydratbildung der Trifluoressigsäure sowie Strukturen eines Monohydrats und eines Tetrahydrats"

Mootz, D. & Korte, L.
Z. Naturforsch. 39b, 1295 (1984)
"Fluoride und Fluorosäuren, VIII
Über eine fehlgeordnete feste Phase des SF_4 sowie die Kristallstrukturen von Produkten seiner unbeabsichtigten Hydrolyse in Glasapparaturen, SiF_4 (Neubestimmung) und SOF_2"

Nolin, C. ; Tremblay, J. & Savoie, R.
J. Raman Spectrosc. 2, 71 (1974)
"Vibrational Spectra of SO_2F_2 in the Condensed States"

Nordman, C. E.
Acta Crystallogr. 15, 18 (1962)
"The Crystal Structure of Hydronium Perchlorate at -80 °C"

Oellers, E.-J.
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf (1981)
"Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen im System Hexafluorokieselsäure-Wasser"

Oellers, E.-J. & Mootz, D.
Z. Kristallogr. 170, 142 (1985)
"Hexafluorokieselsäure: Hydratbildung und Kristallstrukturen. II."

Oellers, E.-J. & Mootz, D.
Z. Kristallogr. 174, 162 (1986)
"Hexafluoroaluminiumsäure und Hexafluorotitansäure: Hydratbildung und Kristallstrukturen"

Olovsson, I.
J. Chem. Phys. 49, 1063 (1968)
"Hydrogen-Bond Studies. XXIX. Crystal Structure of Perchloric Acid Dihydrate, $H_5O_2^+ClO_4^-$"

Paetzold, R.
Z. Chem. 4, 321 (1964)
"Bindungs- und Strukturprobleme in Schwefel-Sauerstoff- und Selen-Sauerstoff-Verbindungen"

Patterson, A. L.
Phys. Rev. 46, 372 (1934)
"A Fourier Series Method for Determination of Components of Interatomic Distances in Crystals"

Pauling, L.
3. Auflage, Verlag Chemie 1973
"Die Natur der chemischen Bindung"

Peterson, S. W. ; Taylor, M. & Lin, S. C.
Chem.-Ztg. 4, 199 (1976)
"Hydratwasser als hydratisierte Protonen"

Roziere, J. & Williams, J. M.
J. Chem. Phys. 68, 2896 (1978)
"The Hydrated Proton $H^+(H_2O)_n$. VII. A Neutron Diffraction Study of the Isolated Diaquooxonium Ion $H_3O^+ \cdot 2H_2O$ in 2,5-Dichlorobenzenesulphonic Acid Trihydrate"

Rubin, T. R. & Giauque, W. F.
J. Am. Chem. Soc. 74, 800 (1952)
"The Heat Capacities and Entropies of Sulfuric Acid and Its Mono- and Dihydrates from 15 to 300 °K"

Sayre, D.
Acta Crystallogr. 5, 60 (1952)
"The Squaring Method: A New Method for Phase Determination"

Simon, A.
J. Appl. Crystallogr. 4, 138 (1971)
"Untersuchungen mit einer neuen Röntgenkamera: Phasenumwandlungen in festem Bromwasserstoff"

Suzuki, S. ; Yamaguchi, M. ; Onda, M. ; Sakaizumi, T. ;
Ohashi, O. & Yamaguchi, I.
J. Mol. Struct. 73, 41 (1981)
"Microwave Spectroscopic Study on the Molecular
Structure and the Quadrupole Coupling Constants
of Thionyl Chloride"

Taesler, I. & Olovsson, I.
Acta Crystallogr. B24, 299 (1968)
"Hydrogen Bond Studies. XXI. The Crystal Structure of
Sulphuric Acid Monohydrate"

Taesler, I. & Olovsson, I.
J. Chem. Phys. 51, 4213 (1969)
"Hydrogen Bond Studies. XXXVII. The Crystal Structure
of Sulfuric Acid Dihydrate $(H_3O^+)_2SO_4^{2-}$"

Taesler, I. ; Delaplane, R. G. & Olovsson, I.
Acta Crystallogr. B31, 1489 (1975)
"Hydrogen Bond Studies. XCIV. Diaquaoxonium Ion in
Nitric Acid Trihydrate"

Taesler, I. & Lundgren, J.-O.
Acta Crystallogr. B34, 2424 (1978)
"Hydrogen Bond Studies. CXXIX. An X-Ray Determination
of the Crystal Structure of Hydrogen Chloride
Hexahydrate, $H_9O_4^+Cl^- \cdot 2H_2O$"

Taesler, I.
Acta Univ. Upsal. 591, 1 (1981)
"Hydrated Proton Complexes in the Solid State"

Tremblay, J. ; Nolin, C. & Savoie, R.
Can. J. Spectrosc. 18, 36 (1973)
"Spectres Raman et infrarouge de SO_2Cl_2 en phase solide"

Vuillard, G.
Bull. Soc. Chim. Fr. 1954, 802
"Le système binaire eau-anhydride sulfurique"

Vuillard, G.
Ann. Chim. (Paris) 2, 233 (1957)
"Contribution à l'étude de l'état vitreux et de la cristallisation des solutions aqueuses"

Vyas, N. K. ; Sakore, T. D. & Biswas, A. B.
Acta Crystallogr. B34, 3486 (1978)
"The Structure of 4-Methyl-5-sulphosalicylic Acid Tetrahydrate"

Wiebcke, M.
Dissertation, Universität Düsseldorf (1986)
"Untersuchungen zur Kristall- und Strukturchemie von Phosphorpentafluorid sowie Hydraten von Fluorosäuren des Phosphors, Arsens und Antimons"

Williams, J. M. & Peterson, S. W.
J. Am. Chem. Soc. 91, 776 (1969)
"A Novel Example of the $[H_5O_2]^+$ Ion. A Neutron Diffraction Study of $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$"

Williams, J. M. ; Peterson, S. W. & Levy, H. A.
Am. Cryst. Assn. ; Winter Meeting, 51 (1972)
"The Aquated Hydrogen Ion, $H_7O_3^+$: A High Precision Neutron Diffraction Study of Sulfosalicylic Acid Trihydrate (SSATH), $C_6H_3(COOH)(OH)SO_3H \cdot 3H_2O$"

Yaroslavtsev, A. B. ; Chuvaev, V. F. ; Prozorovskaya, Z. N. & Baskin, I. I.
Zh. Neorg. Khim. 28, 2746 (1983)
"A Broad-line H NMR Study of the Hydrates of Inorganic Acids"

9. Anhang

9.1 Röntgenpulverdaten

Im folgenden sind die aus Guinier-Simon-Untersuchungen (CuKα-Strahlung) ermittelten Röntgenpulverdaten von Verbindungen gelistet, die nicht isotyp zu bekannten, bereits strukturanalysierten Substanzen sind und deren Einkristallstrukturanalyse noch aussteht. Die angegebenen relativen Intensitäten I(rel) wurden geschätzt.

Verbindungen aus dem System Schwefelsäure-Wasser

$H_2SO_4 \cdot 6.5 H_2O$ metastabil: -140 °C

θ	I(rel)	θ	I(rel)	θ	I(rel)
5.1	45	12.9	50	15.5	70
6.3	50	13.3	20	17.0	30
6.4	60	13.5	10	21.9	20
7.9	80	13.6	20	23.2	50
8.6	10	14.2	60	23.4	10
8.8	70	14.8	5	24.1	5
9.7	90	15.1	5	24.4	5
11.9	100				
12.6	5				

$D_2SO_4 \cdot x D_2O$: -60 °C

θ	I(rel)	θ	I(rel)	θ	I(rel)
8.0	100	16.0	80	21.5	20
9.9	5	16.7	70	22.6	5
11.5	40	18.6	10	24.4	20
12.2	40	19.1	5	28.0	10
14.6	5	19.2	20	31.3	30

Verbindungen aus dem System 5-Sulfosalicylsäure(SSA)-Wasser

SSA: Raumtemperatur

θ	I(rel)	θ	I(rel)	θ	I(rel)
5.0	10	13.7	50	18.5	40
6.9	80	14.0	50	19.6	30
9.1	40	14.3	60	19.8	20
9.4	70	15.0	40	20.0	10
10.4	70	15.7	50	20.4	40
10.7	80	16.2	40	20.7	40
11.0	70	17.1	20	21.1	20
11.4	60	17.6	10	21.3	20
13.1	100	17.8	20	22.1	10
13.3	90	18.2	30		

SSA · 5 H_2O metastabil: -130 °C

θ	I(rel)	θ	I(rel)	θ	I(rel)
3.2	50	9.0	20	13.0	70
3.5	40	10.0	40	13.2	100
6.6	60	10.7	10	13.4	90
6.7	70	10.8	10	13.6	5
7.2	60	11.2	5	13.8	5
7.4	50	11.3	5	14.5	20
7.5	60	11.6	20	14.9	30
8.4	20	11.8	20	15.0	30
8.5	10	11.9	20	15.9	20
8.8	10	12.2	5		

SSA · 6 H_2O: -50 °C

θ	I(rel)	θ	I(rel)	θ	I(rel)
4.3	90	9.7	5	12.9	5
6.6	60	9.9	20	13.6	100
6.9	20	10.3	5	13.8	90
7.3	80	10.7	10	14.7	20
7.7	20	10.8	50	15.9	30
8.0	30	11.1	50	18.1	20
8.7	50	11.7	20	19.0	5

9.2 Liste der benutzten Rechnerprogramme

E-XTl	Structure Determination System-Version of November 1976. Syntex Analytical Instruments, Cupertino, California, USA.
SHELXTL	Sheldrick, G. M. (1979) Structure Determination System - Revision 4, 1983. Nicolet XRD Corp., Cupertino, California, USA.
OR TEP II	Johnson C. K. (1976) A Fortran Thermal - Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration. ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
LAZY - PULVERIX	Yvon, K. ; Jeitschko, W. ; Parthé, E. A Program to Calculate X-Ray and Neutron Diffraction Powder Patterns - Version of December 1977. Laboratoire de Cristallographie aux Rayons - X, Université de Genève, Geneva, Switzerland.

9.3 Tabellen der Strukturamplituden

Die Listen der beobachteten Strukturamplituden (h, k, l, $|F_o|$, σ_F) zu den Kristallstrukturen dieser Arbeit sind im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Universität Düsseldorf hinterlegt und werden bei Veröffentlichungen an die jeweilige Zeitschrift eingereicht.

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. D. Mootz, möchte ich für die Überlassung des Themas, die zahlreichen Diskussionen und die wertvollen Hinweise danken.

Herrn Prof. Dr. R. Kniep, Herrn Dr. H. Wunderlich und Herrn Dr. W. Poll danke ich für ihr Interesse an dieser Arbeit.

Allen Mitarbeitern des Instituts sei an dieser Stelle für ihre Hilfsbereitschaft gedankt. Bei Frau Andrea van Schoonderwaldt bedanke ich mich besonders für die Anfertigung der photographischen Arbeiten.

LEBENSLAUF

Am 22.02.1950	Geboren in Korschenbroich Verheiratet mit Karlheinz Quack
1956 - 1960	Volksschule Korschenbroich
1960 - 1966	Realschule Mönchengladbach
1966 - 1969	Volontärjahr und Ausbildung an der Lehranstalt für technische Assistenten in der Medizin in Düsseldorf
1969 - 1970	Praktikantin und technische Assistentin am Institut für Physiologische Chemie der Universität Düsseldorf
1970 - 1973	Lehrassistentin an der Lehranstalt für technische Assistenten in der Medizin in Düsseldorf
1973 - 1976	Fachhochschule Aachen, Abt. Jülich Fachbereich Chemie Abschluß: Ingenieur (grad.)
1976 - 1983	Studium der Chemie an der Universität Düsseldorf Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II unter der Leitung von Prof. Dr. D. Mootz Thema: "Untersuchungen an Systemen mit Wasserstoffbrücken"
Ab 1983	Anfertigung der vorliegenden Arbeit und wissenschaftliche Mitarbeiterin am obigen Institut

Offsetdruckerei Mauerstr. 110
H. Atrops + P. Höhne
5100 Aachen · Tel. 0241/49046